

**Université Montpellier II**  
Sciences et Techniques du Languedoc

## **HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES**

Ecole Doctorale Science et Procédés Biologiques et Industriels  
Formation Doctorale Génie des Procédés

### **TRAITEMENTS DES JUS DE FRUITS TROPICAUX PAR PROCEDES MEMBRANAIRES**

par  
**Manuel DORNIER**

Maître de Conférences Montpellier SupAgro  
Chercheur Associé CIRAD

Soutenue publiquement le 15 mars 2007

devant le Jury composé de

M. Jean-Pierre PAIN	PR UM2 (Montpellier)	Président
M <sup>me</sup> Marie-Laure LAMELOISE	PR ENSIA (Massy)	Rapporteur
M <sup>me</sup> Hélène ROUX DE BALMANN	DR CNRS (Toulouse)	Rapporteur
M. Eric FAVRE	PR INPL (Nancy)	Rapporteur
M <sup>me</sup> Martine DECLOUX	PR ENSIA (Massy)	Examineur
M. Gilbert M. RIOS	PR ENSCM (Montpellier)	Examineur
M. Max REYNES	DR CIRAD (Montpellier)	Invité

Merci à Michel, à Martine et à Max

# SOMMAIRE

<b>I. INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>II. PRESENTATION PERSONNELLE .....</b>	<b>4</b>
<b>II.1. Curriculum vitae.....</b>	<b>5</b>
<b>II.2. Charges d'enseignements .....</b>	<b>6</b>
II.2.1. Formation initiale d'ingénieurs .....	7
II.2.2. Formations continues .....	8
II.2.3. Enseignements extérieurs à l'ENSIA-SIARC .....	10
<b>II.3. Activités connexes .....</b>	<b>10</b>
<b>II.4. Travaux de recherche antérieurs .....</b>	<b>12</b>
<b>III. SYNTHESE DES ACTIVITES DE RECHERCHE .....</b>	<b>14</b>
<b>III.1. Contexte et orientations générales .....</b>	<b>15</b>
<b>III.2. Concentration par évaporation osmotique .....</b>	<b>17</b>
III.2.1. Contexte .....	17
III.2.2. Etude des transferts de matière.....	18
<i>III.2.2.1. Mise au point de l'outil expérimental .....</i>	<i>19</i>
<i>III.2.2.2. Etude du transfert d'eau.....</i>	<i>20</i>
<i>III.2.2.3. Etude des transferts de composés d'arôme.....</i>	<i>25</i>
III.2.3. Evaluation semi-industrielle du procédé .....	37
<i>III.2.3.4. Performances du procédé .....</i>	<i>38</i>
<i>III.2.3.5. Qualité des concentrés.....</i>	<i>39</i>
III.2.4. Développement de nouvelles membranes d'évaporation osmotique .....	41
III.2.5. Recherche de solutions extractantes moins corrosives.....	42
<b>III.3. Stabilisation et clarification par microfiltration tangentielle.....</b>	<b>44</b>
III.3.1. Contexte et intérêt du sujet.....	44
III.3.2. Optimisation du couplage traitement enzymatique / microfiltration.....	45
III.3.3. Développement d'un bioréacteur enzymatique .....	47
<b>III.4. Désacidification par electrodialyse .....</b>	<b>49</b>
III.4.1. Contexte et intérêt du sujet.....	49
III.4.2. Principaux résultats obtenus et perspectives .....	51
<b>III.5. Autres projets de recherche menés .....</b>	<b>53</b>
<b>IV. CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>55</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>62</b>

# **I. INTRODUCTION**

J'ai été recruté en 1995 sur un poste de Maître de Conférences à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Alimentaires dans la Section Industries Alimentaires Régions Chaudes basée à Montpellier (ENSIA/SIARC). Compte-tenu de la situation particulière de l'ENSIA/SIARC qui ne dispose pas de laboratoires en propre, la totalité de mes activités de recherche a été réalisée au Centre International de Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD).

Grâce à une convention cadre liant l'ENSIA et le CIRAD, les enseignants ENSIA/SIARC bénéficient du statut de Chercheur Associé CIRAD et y réalisent leurs travaux de recherche. Dans ce contexte, je suis rattaché depuis 1995 à l'équipe "Chimie et Technologie" du département FLHOR (Fruits, Légumes et Produits Horticoles) du CIRAD qui se constitue aujourd'hui d'une quinzaine de permanents. Cette équipe travaille exclusivement sur la caractérisation et la valorisation des fruits tropicaux. Elle est répartie sur plusieurs sites. Le site de Montpellier comprend 3 laboratoires (caractérisation, conservation, transformation) et des installations pilotes semi-industrielles (halle de technologie). Il est complété par plusieurs antennes outre-mer qui permettent de mener les actions de recherche et de développement en relation directe avec les partenaires locaux, industriels et instituts de recherche.

A mon arrivée dans l'équipe FLHOR de Montpellier, j'ai progressivement pris en charge l'ensemble des activités de recherche portant sur l'application des techniques membranaires aux jus de fruits tropicaux. Depuis 1996, je travaille essentiellement avec l'antenne d'Amérique latine, nos partenaires industriels étrangers étant surtout localisés dans cette zone. Les études réalisées ont donné lieu à de nombreuses collaborations scientifiques avec divers instituts de recherche nationaux, notamment l'Institut Européen des Membranes (IEM) de Montpellier, et internationaux. Le chronogramme des principaux partenariats développés au cours de mes travaux est présenté dans le Tableau 1.

En terme de financement de la recherche, le CIRAD possédant un statut d'EPIC, seulement 50 % du budget est assuré par des ressources propres. Une partie conséquente de mes travaux de recherche est donc financée par des contrats privés ou des financements internationaux (UE, coopération bilatérale ou multilatérale, etc.). Depuis 1996, mes activités sont intégrées dans l'Unité Propre Soutien de Programme ENSIA-SIARC labellisée par la Direction Générale de l'Enseignement et de la Recherche (DGER) du Ministère de l'Agriculture.

Le document présenté ici propose un bilan des travaux de recherche menés durant mes 10 années d'activités en tant qu'enseignant-chercheur à l'ENSIA/SIARC. La première partie regroupe mon



## **II. PRESENTATION PERSONNELLE**

## II.1. CURRICULUM VITAE

DORNIER Manuel, né le 21/06/1965 à Besançon (25). Français. Marié. 3 enfants.

N° INSEE : 1 65 06 25 056 242 / 84  
Corps/Grade : Maître de Conférences de l'enseignement supérieur agricole (cl. normale)  
Echelon : 6 Date d'ancienneté dans l'échelon: 01/05/2006  
Section CNECA<sup>1</sup> : 3 (mathématique, physique, informatique, génie rural et des procédés)  
Section CNU : 62 (énergétique, génie des procédés)  
Affectation administrative : Ecole Nationale Supérieure des Industries Agricoles et Alimentaires  
(ENSIA), 1 av. des Olympiades, 91744 Massy cedex  
Affectation opérationnelle : ENSIA, Section des Industries Alimentaires Régions Chaudes (SIARC),  
1101 av. Agropolis, CS. 24501, 34093 Montpellier cedex 5  
Tél.: 04-99-23-21-50 / Fax: 04-67-61-70-55 / Mél.: [dornier@cirad.fr](mailto:dornier@cirad.fr)  
Adresse personnelle : 85 allée du Bois du Prieur, 34830 Clapiers  
Tél.: 04-67-60-89-42

- Principaux diplômes

1988 Maîtrise des Sciences et Techniques des Industries Alimentaires  
Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc  
1989 - Ingénieur des Sciences et Technologies des Industries Alimentaires  
Institut des Sciences de l'Ingénieur de Montpellier (ISIM)  
- DEA Sciences des Aliments, Nutrition et Fermentations  
Université des Sciences et Techniques du Languedoc - Montpellier II  
Sujet: *interactions entre composés d'arôme et  $\beta$ -cyclodextrines*.  
1994 Thèse de Doctorat spécialité Génie des Procédés  
ENSIA Massy - Dépt. Génie Industriel Alimentaire  
Sujet: *développement d'outils pour l'optimisation des conditions hydrodynamiques en filtration tangentielle*.  
Jury: Pdt. G. Trystram (Pr. ENSIA) / Rapp. B. Tarodo De La Fuente (Pr. Univ. Montpellier II)  
et F. René (CR. INRA, Plaisir-Grignon) / Exam. M. Decloux (MC. ENSIA), P. Aimar (DR. CNRS, Toulouse) et G.M. Rios (Pr. UMII).

- Cursus professionnel



- du 01/10/89 Enseignant/Chercheur V.S.N. puis contractuel du Ministère de la Coopération - Ecole  
au 31/09/91 Nationale Supérieure Universitaire de Technologie (ENSUT), Dakar (Sénégal)  
Dépt. Génie Chimique, Division Industries Alimentaires.  
Enseignements: technologie alimentaire et génie chimique.  
Recherche/Développement: *traitement d'effluents de poissonnerie et stabilisation du vin de palme par filtration tangentielle.*
- du 01/10/91 - Allocataire de Recherche en Thèse puis Ingénieur d'Etude vacataire - ENSIA Massy  
au 31/12/94 Dépt. Génie Industriel Alimentaire.  
Sujet: *développement d'outils pour l'optimisation des conditions hydrodynamiques en filtration tangentielle.*  
- Enseignant vacataire - ENSIA Massy et INA Paris/Grignon  
Travaux pratiques de Génie Industriel Alimentaire (ingénieurs, DEA).
- du 01/01/95 Chercheur contractuel post-doctoral - Université de Technologie de Compiègne (UTC)  
au 31/08/95 Dépt. Génie Chimique, Division Technologies Agro-Industrielles.  
Thème de recherche : *stérilisation UHT de plats cuisinés par chauffage ohmique.*
- depuis le - Maître de Conférences - ENSIA/SIARC Montpellier  
01/09/95 Intitulé du poste: technologie et valorisation des matières premières agricoles tropicales.  
Enseignements: chimie alimentaire, transformation des fruits et légumes tropicaux, génie des procédés, technologie générale.  
- Chercheur associé - CIRAD Montpellier  
Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement, Dépt. Fruits, Légumes et Produits Horticoles (FLHOR)  
Thématique principale: *traitement des jus de fruits tropicaux par procédés membranaires.*

## II.2. CHARGES D'ENSEIGNEMENTS

Créée en 1976, la Section Industries Alimentaires Régions Chaudes (SIARC) de l'ENSIA a pour principal objectif la formation de cadres en agro-alimentaire spécialisés dans la transformation des produits tropicaux. Elle dispose d'un statut de Département depuis 1996 et se compose aujourd'hui d'une équipe de 8 enseignants-chercheurs et de 7 agents AITOS. Cette équipe a été créée à Montpellier afin notamment de s'associer avec le Centre International de Recherche Agronomique

---

<sup>1</sup> Commission Nationale des Enseignants-Chercheurs relevant du Ministre chargé de l'Agriculture

pour le Développement (CIRAD), organisme français de recherche spécifiquement orienté vers la production et la transformation des produits tropicaux.

La SIARC accueille 70 à 100 étudiants par an dont la plupart sont d'origine étrangère (pays d'Afrique, d'Amérique latine et d'Asie du sud-est) ou des DOM/TOM. La formation initiale (50 à 80 étudiants/an) se compose d'un cursus Ingénieur en Industries Alimentaires Régions Chaudes. Elle est réalisée en 2 ans avec un recrutement sur concours D au niveau Maîtrise es Science. La dernière année est également accessible à des étudiants d'autres écoles d'ingénieurs françaises, désireux de se spécialiser en agro-alimentaire tropical (spécialisation DATTe, Développement Agroalimentaire et Transfert de Technologie). Depuis quelques années, la SIARC développe en parallèle un ensemble de formations continues diplômantes (Master Professionnel NATURA, Master of Science) ou non (Formations de formateurs, modules courts à la carte). Enfin, ces activités de formation sont complétées par des actions d'expertises ou d'ingénierie pédagogiques à l'étranger.

L'ensemble des activités pédagogiques que j'ai assuré entre 1996 et 2005 est récapitulé en Annexe 1. Elles sont rappelées ci-dessous, successivement pour la formation initiale Ingénieur puis les formations continues.

## **II.2.1. Formation initiale d'ingénieurs**

- Ingénieur 1<sup>ère</sup> année

La première année a pour objectif d'approfondir ou d'acquérir les connaissances de base indispensables à l'ingénieur en agro-alimentaire. Les enseignements s'appuient systématiquement sur des illustrations faisant référence au contexte tropical. Durant cette première année, j'interviens principalement dans les enseignements de génie industriel alimentaire et de chimie :

- Génie industriel alimentaire (depuis 2003) : traitements thermiques et procédés non-conventionnels de stabilisation des aliments (cours 9-10 h/an).
- Chimie alimentaire (depuis 1996) : réglementation et objectifs de la chimie analytique appliquée aux aliments, principales techniques chromatographiques et spectrophotométriques, dosages volumétriques et méthodes d'analyses spécifiques (cours 10-15 h/an, TD 8-30 h/an, TP 140-155 h/an).
- Informatique scientifique (de 1995 à 1999) : programmation en langage structuré et applications à la résolution de problèmes numériques (TD 12-28 h/an).

- Ingénieur 2<sup>ème</sup> année, spécialisation DATTe

La seconde année est une année de spécialisation exclusivement orientée vers les produits tropicaux et le développement. Elle comprend 6 mois d'enseignements et 6 à 9 mois de stage professionnel en pays tropical ou méditerranéen. Durant cette année de formation, j'interviens principalement dans 2 modules filière : fruits et légumes tropicaux, sucrerie/raffinerie de canne :

- Module fruits et légumes tropicaux : de part mon affectation en recherche dans le département FLHOR (Fruits, Légumes et produits HORTicoles) du CIRAD, je me suis en toute logique fortement impliqué dans ce module d'enseignement dès mon arrivée dans l'équipe. Mes travaux de recherche, exclusivement appliqués aux fruits tropicaux, me permettent en effet de bien appréhender les matières premières, leurs transformations et le contexte technico-économique de la filière. J'y assure une partie des cours à raison de 6 à 12 h/an et participe à l'encadrement des travaux pratiques (24 h/an).
- Module sucrerie/raffinerie de canne : en début de module, je me charge du cours introductif (3 h/an) dans lequel sont rappelés quelques indicateurs économiques, les principales propriétés physico-chimiques du saccharose et les méthodes d'évaluation de la qualité des sucres commerciaux. Ce cours présente également un schéma technologique général de la sucrerie et de la raffinerie de canne ce qui permet aux étudiants de disposer d'une vue d'ensemble des opérations nécessaires à la production de sucre brut et raffiné (chronologie et rôle).

## **II.2.2. Formations continues**

Afin de répondre à la demande croissante des partenaires du sud, l'ENSIA-SIARC s'est engagée depuis plusieurs années dans une stratégie de développement de ses activités de formation continue. Je me suis investi dans ces formations qui peuvent être diplômantes ou non.

### • Formations de formateurs

Ces formations sont conçues pour des enseignants étrangers déjà en activité qui souhaitent soit mettre en place des enseignements généraux en agro-alimentaire dans leur institut d'origine, soit développer un cours plus spécifique dans une formation agro-alimentaire existante. Elles se déroulent sur plusieurs mois généralement en 2 étapes successives. La première étape consiste à actualiser ou à compléter les connaissances des stagiaires, indispensables à leurs objectifs pédagogiques. Elle est réalisée sous forme d'enseignements théoriques et pratiques en petit groupe. La seconde partie est consacrée à l'élaboration de leurs propres enseignements en utilisant un système de tutorat individualisé. Après avoir précisé les objectifs pédagogiques, le programme, la structure et le contenu de ces enseignements, ils sont élaborés en intégrant la réalisation des supports pédagogiques

(polycopiés, transparents, supports informatiques). Jusqu'en 1998, j'ai assuré dans ce cadre, la totalité des enseignements et des tutorats en rapport avec les fruits et légumes tropicaux (14-19 h/an).

- Formations de Masters

Plusieurs Masters ont été mis en place à la SIARC principalement pour proposer des formations continues diplômantes plus lisibles dans le système universitaire anglo-saxon. La SIARC propose actuellement 2 types de Masters à Montpellier (6 à 9 mois de cours et 6 à 9 mois de stage) : Master d'Etudes Professionnelles du Réseau NATURA « Transformation des Produits Agricoles Tropicaux à Vocation Alimentaire » (mise en place en 1991) et Master of Science de l'ENSIA « Génie Agro-Alimentaire Méditerranéen et Tropical » (ouverture du cursus en 1999). Une grande partie des cours théoriques et pratiques de ces 2 Masters est couplée avec la formation initiale d'ingénieur. A partir de 2001, un Master international délocalisée en Asie du sud-est « Asian-European Master of Science in Food Science and Technology » a été mis en place en collaborations avec d'autres instituts de formation internationaux. Cette formation est dispensée dans une université asiatique en langue anglaise. Je me suis investi dans quelques enseignements spécifiques aux 2 formations de Masters of Science que propose notre établissement :

- Masters en France : au niveau de cette formation, je suis intervenu dans la définition des programmes et ai assuré, en fonction des besoins et des évolutions, quelques enseignements spécifiques (cours 9-19 h/an complétées certaines année par des TD) : méthodes d'analyses physico-chimiques des aliments, traitements thermiques, transformation des fruits et légumes, extraction par fluide supercritique, réseaux de neurones, plans d'expériences.
- Masters à l'étranger : en 2002, j'ai participé aux enseignements du Master international délocalisé à l'Université de Los Baños (Philippines). Répartie sur 1 semaine, mon intervention (15 h de cours magistraux et 15 h de tutorat individuel) s'est insérée dans le module « Advanced in tropical fruit processing ». Elle a porté sur les applications des techniques membranaires à la transformation des jus de fruit tropicaux, les traitements enzymatiques, les nouveaux procédés de stabilisation thermique des liquides, l'extraction des composés d'arôme de fruits et les nouvelles voies de valorisation des sous-produits de l'industrie des jus de fruit. J'ai conçu ces enseignements en me basant sur les principaux travaux de recherche et de développement en cours et en mettant à profit mon expérience en recherche.

### **II.2.3. Enseignements extérieurs à l'ENSIA-SIARC**

- Ecole d'Ingénieur en Agro-Développement International ISTOM (ingénieurs 4<sup>ème</sup> année), Orientation technique en productions végétales tropicales : traitements de stabilisation thermiques des produits végétaux transformés (cours 6 h et TD 3 h en 2005).
- Ecole d'Agronomie de Montpellier Agro.M (ingénieurs 3<sup>ème</sup> année) : qualité des fruits tropicaux frais et aptitudes à la transformation (cours 6 h en 2005).
- Polytech Montpellier, Dépt. Science et Technologie des Industries Alimentaires STIA (ingénieurs 3<sup>ème</sup> année) : applications des réseaux de neurones à la modélisation et au contrôle-commande dans les procédés alimentaires (cours 2 h/an de 1997 à 2004).
- ISAA/ENSIA-INAPG Paris (ingénieurs 2<sup>ème</sup> année) : intérêt du procédé d'évaporation osmotique pour la concentration des liquides alimentaires (cours 3 h/an en 1999 et 2000).
- Ecole Supérieure d'Agronomie de Purpan (ingénieurs 4<sup>ème</sup> année) : technologie des jus de fruits (cours 4 h en 1997).
- Ecole Supérieure Polytechnique de Dakar (ingénieurs 3<sup>ème</sup> année) : technologie des jus de fruits tropicaux (cours 2 h en 2004).

### **II.3. ACTIVITES CONNEXES**

- Encadrement de stages

Chaque année, j'assure l'encadrement (sous forme de tutorat : préparation, suivi, rapport, soutenance) d'une partie des stages qui sont inclus dans les différentes formations de la SIARC. Depuis 1995, j'ai ainsi encadrés au total 34 stages ouvriers ingénieurs 1<sup>ère</sup> année (3 mois), 24 stages de fin d'étude ingénieurs 2<sup>ème</sup> année (6 mois) et 35 stages de Master (6-9 mois).

- Missions extérieures et expertises

De 1995 à 2005, j'ai réalisé 15 missions spécifiques à l'étranger et outre-mer dans le cadre de l'ENSIA ou du CIRAD (Annexe 2). Ces missions courtes (7-10 jours), ont eu pour objet soit un appui scientifique, soit une animation scientifique soit, pour certaines d'entre elles, une expertise.

- Responsabilités et fonctions au service de l'établissement

- Adjoint au Chef de Département SIARC de l'ENSIA depuis 1997.
- Représentant de la SIARC au Conseil Intérieur du CNEARC depuis 1996.

- Correspondant de la SIARC à la bibliothèque CNEARC-ENSIA depuis 1995 (renouvellement du fond documentaire, assistance à l’indexation des nouveaux ouvrages, dépouillement des revues).
- Membre de la commission de recrutement des Masters of Science de l’ENSIA « Génie Agro-Alimentaire Méditerranéen et Tropical » depuis 2000.
- Représentant des enseignants dans la commission d’allocation de bourses de stage pour les étudiants ingénieurs ENSIA/SIARC depuis 2001.
- Responsabilités d’enseignement :
  - . unité de formation 1<sup>ère</sup> année « outils de l’ingénieur », 1 mois, 164 h, 6 modules (depuis 1996),
  - . module 1<sup>ère</sup> année « visites industrielles », 1 sem., 20 h (de 1997 à 2000),
  - . module 2<sup>ème</sup> année « fruits et légumes tropicaux », 2 sem., 50 h (depuis 1996),
  - . module 2<sup>ème</sup> année « sucrerie / raffinerie de canne », 1 sem., 27 h (depuis 1996),
  - . module 2<sup>ème</sup> année « management de la qualité », 1 sem., 27 h (depuis 1996).

- Participation à des jurys

De 1996 à 2005, j’ai participé comme examinateur, aux jurys d’une Thèse de Pharmacie et des 4 thèses de Doctorat en Génie des Procédés que j’ai co-encadrées. Je participe également aux jurys d’évaluation des soutenances d’ingénieurs et des thèses de Masters ENSIA-SIARC à raison respectivement d’environ 8 et 4 par an en moyenne (Annexe 3).

- Appartenance à des commissions et groupes de travail formels

- Représentant du CIRAD au Conseil Scientifique du Pôle Régional Languedoc-Roussillon PROMETEE de 1997 à 2005 (expertise de dossiers de demande de financement d’entreprises régionales, définition et programmation des activités du Pôle).
- Participation à la commission de recrutement des écoles d’ingénieurs du réseau EIFFEL (Polytech, CUST, etc.) : environ une année sur deux depuis 1996 (20 entretiens individuels par an).
- Membre du comité scientifique du symposium international “ *Aplicacion de tecnologias de membranas en la industria agroalimentaria latinoamericana* ”, Quito 13-15/10/1999 (sélection communications).
- Responsable du comité d’organisation locale du congrès International “ *Congress on Engineering and Food ICEF9*”, Montpellier 7-11/03/2004 (animation et coordination).
- Corrections d’articles pour des revues scientifiques (2 articles / an) : *J. Food Eng.*, *J. Memb. Sci.*, *Fruits*.

## II.4. TRAVAUX DE RECHERCHE ANTERIEURS

Avant ma prise de fonction à l'ENSIA en 1995, j'ai participé à plusieurs programmes de recherche. Les sujets abordés et leur bref descriptif sont présentés ci-dessous dans l'ordre chronologique. Ces études, réalisées dans diverses équipes et pour la plupart, en collaboration avec des partenaires industriels, m'ont permis d'acquérir une première expérience en abordant des sujets liés soit aux sciences des aliments soit au génie des procédés alimentaires.

- Etudes des interactions composés d'arôme /  $\beta$ -cyclodextrine (88/89-DEA) / Sté. Roquette (Lestrem)

Afin d'augmenter la stabilité des arômes, l'utilisation de la  $\beta$ -cyclodextrine comme agent complexant présente un grand intérêt. Néanmoins, pour envisager l'utilisation industrielle de cet heptamère cyclique de glucose, il est nécessaire de quantifier la stabilité des complexes formés. Plusieurs méthodes de détermination de la constante de complexation ( $K_c$ ) ont été testées lors de cette étude. Aucune relation simple n'a été mise en évidence entre la valeur de  $K_c$  et la structure des 24 molécules aromatiques étudiées. Des phénomènes de complexation compétitive ont également été observés. Ces résultats représentent une première étape importante pour la maîtrise de l'utilisation de la  $\beta$ -cyclodextrine dans les bases aromatisantes.

- Récupération des matières azotées contenues dans des effluents de poissonnerie par filtration tangentielle (89/90-Coopération) / Sté. Africazote (Dakar)

L'objectif de ce travail était de tester les potentialités de la filtration tangentielle pour la récupération des composés azotés contenus dans les effluents d'une usine de farine de poissons. Suite à une série d'essais sur pilote, nous avons montré que l'intérêt économique de l'opération est insuffisant pour envisager une application à l'échelle industrielle.

- Stabilisation du vin de palme par filtration tangentielle (90/91-Coopération)

L'intérêt de l'utilisation de la filtration tangentielle pour la stabilisation microbiologique du vin de palme a été clairement démontré au cours de cette étude. Les bons résultats obtenus sur une installation semi-industrielle ont permis d'envisager la mise en place d'un programme de développement plus ambitieux à Dakar.

- Optimisation des conditions hydrodynamiques en filtration tangentielle (91/94-Thèse) / EDF (Moret)

Pour chaque nouvelle application en filtration tangentielle, l'optimisation des conditions hydrodynamiques nécessite une campagne d'essais sur pilote. Cette démarche est souvent coûteuse et lourde à mettre en place. Ce travail a consisté à développer quelques méthodes d'optimisation principalement tournées vers l'utilisation de modèles de représentation pour améliorer la fiabilité de l'optimisation et pour limiter les coûts de ce type d'étude. Les méthodes proposées ont été validées sur des unités pilotes automatisées avec ou sans circulation de filtrat lors de la clarification de sirops de sucre roux de canne et de solutions de gomme arabique. La première méthode testée était basée sur l'utilisation de plans d'expériences associés à un traitement des données par régression linéaire multiple. Nous avons montré que ce premier "outil" permettait d'optimiser les conditions hydrodynamiques à un temps de référence à la suite de 10 essais expérimentaux. La seconde méthode a fait appel aux réseaux de neurones pour la modélisation dynamique du colmatage membranaire. La capacité de ces modèles non-linéaires à représenter les cinétiques de colmatage a été démontrée aussi bien lors de filtrations à conditions constantes que variables au cours du temps. Ce second "outil" a notamment permis d'optimiser le procédé à un temps de référence après seulement 5 essais expérimentaux. Les résultats obtenus sur des produits industriels ont ouvert diverses perspectives en particulier en contrôle-commande. Cette étude a constitué une première étape vers une optimisation plus fiable de la filtration tangentielle. Utilisées comme outil d'aide à la décision, les méthodes proposées devraient en effet permettre de mieux maîtriser le colmatage membranaire et ainsi, contribuer au développement du procédé à une échelle industrielle.

- Stérilisation de produits alimentaires par chauffage ohmique (95-Postdoc.) / Sté. APV (Evreux) et CTCPA (Amiens)

Basés sur un étroit partenariat entre les utilisateurs potentiels (CTCPA) et l'équipementier concerné (APV), les travaux entrepris visaient à définir une méthodologie pour l'étude d'une nouvelle application industrielle du chauffage ohmique. Schématiquement, cette méthodologie comportait 3 étapes: évaluation de l'aptitude technologique du produit à traiter, étude du traitement en batch sur un pilote de laboratoire adapté, validation du procédé sur une installation continue semi-industrielle. Mise en oeuvre sur divers plats cuisinés à base de légumes et de viandes, la méthodologie proposée a permis d'établir la faisabilité du procédé à moindre coût et d'optimiser rapidement les conditions de traitement.



### **III. SYNTHESE DES ACTIVITES DE RECHERCHE**

### III.1.CONTEXTE ET ORIENTATIONS GENERALES

Les jus de fruits tropicaux représentent un enjeu économique considérable pour de nombreux pays du sud. En effet, le développement des marchés locaux et des marchés d'exportation est constant depuis plusieurs années. Toutefois, par rapport aux produits standard commercialisés, deux grandes tendances caractérisent la demande actuelle. D'une part, pour les jus de fruits destinés à la consommation directe, les consommateurs recherchent de plus en plus des produits dont les caractéristiques sensorielles et nutritionnelles sont proches des jus de fruits fraîchement extraits. D'autre part, pour les jus de fruits de type Produits Alimentaires Intermédiaires (destinés à être utilisés comme ingrédients dans diverses préparations à base de fruits notamment les boissons), les utilisateurs recherchent des nouveaux produits pour diversifier leur offre. Ces évolutions doivent donc être prises en compte dans les choix technologiques lors de l'élaboration des jus de fruits tropicaux.

Dans ce contexte, le CIRAD a choisi d'engager un programme de recherche sur l'application des techniques membranaires qui sont prometteuses dans ce domaine. En effet, ces techniques séparatives peuvent être mises en œuvre à température ambiante. Elles sont donc *a priori* plus respectueuses de la qualité des fruits et peuvent être utilisées pour développer de nouveaux produits. Enfin, elles sont bien adaptées aux petites unités de transformation (polyvalence, modularité, faible niveau technique) ce qui représente un avantage supplémentaire par rapport aux champs d'application du CIRAD. Mes compétences antérieures, acquises notamment en Thèse, m'ont permis de m'investir rapidement dans cette problématique scientifique.

Parmi les différentes applications potentielles des procédés membranaires aux jus de fruits, nous avons choisi de focaliser nos travaux de recherche sur les deux opérations les plus importantes au niveau industriel : la concentration et la stabilisation/clarification des jus de fruits (Tableau 2). Ainsi, dès 1995, nos travaux de recherche ont été essentiellement consacrés à l'étude de l'application de l'évaporation osmotique, technique récente qui permet de concentrer les jus de fruits sans les chauffer et la microfiltration tangentielle, technique baromembranaire utilisée pour les clarifier ou les stabiliser à froid. Enfin, à partir de 2000, nous nous sommes intéressés à un troisième procédé membranaire pour une application plus spécifique : la désacidification de jus de fruits par électrodialyse.

L'ensemble des travaux entrepris vise à étudier les opérations unitaires précitées ainsi que leur éventuel couplage en vue de proposer de nouveaux procédés de stabilisation, clarification, concentration ou désacidification de jus de fruits tropicaux plus respectueux de la qualité des matières

premières. Les études menées doivent permettre d'évaluer ces procédés pour de futures applications industrielles.

**Tableau 2** : Principales applications des procédés membranaires pour le traitement des jus de fruits.

<b>COMPOSES A SEPARER</b> (teneurs dans les jus de fruit)	<b>Objectifs de la séparation</b>	<b>Procédés industriels standard</b>	<b>Principaux procédés membranaires utilisables</b>
<b>EAU</b> (75-95%)	Concentration	Evaporation sous-vide Cryoconcentration	Osmose inverse <b>Evaporation osmotique</b> Distillation membranaire
<b>FRACTION SOLUBLE</b> (5-25%)  <b>Faible masse molaire</b> Composés polaires : oses, oligosides, acides organiques, acides aminés, peptides, vitamines hydrosolubles, pigments hydrosolubles, composés phénoliques Composés apolaires : composés volatils, caroténoïdes, lipides, vitamines liposolubles  <b>Masse molaire élevée</b> Polyosides solubles : pectines Protéines Polyphénols condensés : tanins	Elimination Standardisation Extraction Fractionnement Purification	Chromatographie adsorption/ionique Précipitation Extraction liq./liq. Distillation Trait. enzymatiques	Osmose inverse Nanofiltration <b>Electrodialyse</b> Pervaporation  Ultrafiltration
<b>FRACTION INSOLUBLE</b> (0-20%)  Pulpe (fragments tissulaires et cellulaires)  Microorganismes	Clarification  Pasteurisation Stérilisation	Décantation Filtration frontale Centrifugation  Traitements thermiques	<b>Microfiltration</b>  <b>Microfiltration</b> ( $\phi_p \leq 0,2 \mu m$ )

La synthèse des travaux de recherche menés depuis 1995 est proposée ci-dessous par procédé. Ainsi pour chacune des 3 techniques membranaires étudiées, quelques éléments sur le contexte spécifique de leur application sont tout d'abord rappelés. Après avoir précisé la démarche retenue pour répondre aux objectifs, les principaux résultats et conclusions obtenus sont présentés de façon synthétique. Dans ce document, j'ai choisi de développer davantage les travaux réalisés sur l'évaporation osmotique. Ce procédé est un effet le moins connu et les travaux réalisés sont, à mon sens, les plus novateurs.

Les publications issues de ces travaux sont regroupées en Annexe 4. Certaines d'entre elles sont fournies dans le recueil joint au dossier et sont repérées dans le texte [**numéros en gras surlignés**].

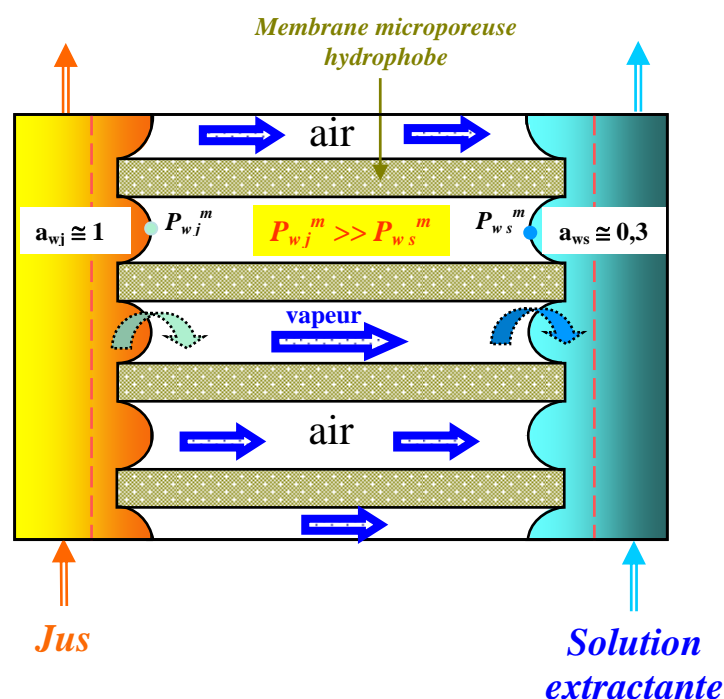
## III.2.CONCENTRATION PAR EVAPORATION OSMOTIQUE

### III.2.1.Contexte

L'opération de concentration représente un intérêt majeur pour l'industrie des jus de fruits. En effet, le concentré est la forme principale de commercialisation car moins onéreuse à stocker et à transporter. Les trois principaux procédés de concentration actuellement utilisés dans l'industrie présentent certaines limites : l'évaporation, même sous pression réduite, conduit à des dégradations de la qualité sensorielle et nutritionnelle ( $T > 70\text{ °C}$ ); l'osmose inverse et la cryoconcentration ne permettent pas de dépasser une teneur en Extrait Sec Soluble (ESS) de  $450\text{ g.kg}^{-1}$ , ce qui est insuffisant par rapport aux exigences du marché ( $\text{ESS} > 600\text{ g.kg}^{-1}$ ).

Face à ces limitations, le procédé d'évaporation osmotique (EO) est une alternative particulièrement intéressante. Brevetée en 1991 par la société COGIA (France), cette technique permet de concentrer les liquides à température ambiante jusqu'à des ESS élevés.

Le principe de l'EO repose sur l'utilisation d'une **membrane poreuse hydrophobe** séparant 2 phases liquides : d'un côté la solution à concentrer, de l'autre une solution extractante, généralement une saumure saturée, possédant une faible activité en eau (Figure 1). Grâce à son caractère hydrophobe, la membrane joue le rôle d'un contacteur qui ne peut être mouillé par les deux phases liquides : des interfaces liquide-gaz se créent aux extrémités des pores. La différence d'activité en eau entre les deux solutions (forte  $a_w$  pour la solution à concentrer et faible  $a_w$  pour la saumure) génère une différence de pression partielle d'eau dans la phase gazeuse entre les 2 interfaces liquide-gaz. Ce gradient de pression de vapeur dans les pores de la membrane constitue la force motrice du transfert d'eau qui se décompose en trois étapes : évaporation à l'interface solution à traiter/membrane, transport en phase gazeuse à travers les pores et enfin, condensation à l'interface membrane/saumure. Compte tenu de son principe, les molécules non volatiles sont totalement retenues dans le concentré. Par contre, la vitesse de transfert des molécules volatiles dépend de leurs propriétés de transport en phases liquides et gazeuse, de leurs propriétés thermodynamiques d'équilibre liquide-gaz aux interfaces, des conditions opératoires et des caractéristiques structurelles de la membrane utilisée comme contacteur.



**Figure 1** : schéma de principe de l'évaporation osmotique.

De part ses caractéristiques, ce procédé présente donc de grandes potentialités pour la concentration des produits thermosensibles notamment les jus de fruits tropicaux. Néanmoins, l'application industrielle de l'EO, procédé récent et encore peu étudié, est conditionnée par une meilleure connaissance et maîtrise des transferts de matière durant l'opération et par une validation à l'échelle pilote semi-industriel. Pour répondre à cette problématique, 2 axes de recherche ont été développés parallèlement :

- le premier axe étudie spécifiquement les transferts de matière au cours de la concentration par EO. L'objectif est de mieux comprendre les phénomènes qui régissent les transferts de matière (principalement l'eau mais également les composés d'arôme) et de développer des outils pour faciliter l'optimisation du procédé.
- Le second axe, complémentaire du premier, est davantage dédié à l'évaluation du procédé d'EO dans l'optique d'une utilisation industrielle. Il correspond à une démarche d'optimisation du procédé à la fois en terme de performance (densité de flux évaporatoire) et de qualité des concentrés obtenus.

### III.2.2. Etude des transferts de matière

Dans le cas des jus de fruits, les transferts de 2 types de composés volatils ont été successivement étudiés : l'eau, qui constitue de 75 à 95 % des jus et les composés d'arôme, présents à des teneurs voisines du  $\text{mg.kg}^{-1}$  qui contribuent largement à la qualité sensorielle de ces produits.

Afin de s'affranchir de la complexité de la composition des jus de fruits, nous avons choisi d'aborder l'étude des transferts de matière en utilisant des solutions aqueuses simplifiées : eau, solutions binaires (eau/saccharose) ou ternaires (eau/saccharose/acide citrique). La concentration de ces solutions est exprimée en extrait sec soluble (ESS) dans la suite du document. En se référant à la littérature, les modifications locales de la température au voisinage de la membrane liées aux changements d'état ont été négligées en première approximation.

### III.2.2.1. Mise au point de l'outil expérimental

L'étude des transferts de matière a nécessité le développement d'un pilote de laboratoire adapté et dimensionné pour le traitement de quelques litres de produit (Figure 2). Un outil expérimental flexible et facile à mettre en œuvre a ainsi été mis au point pour permettre de tester une large variété de matériaux membranaires en configuration plane ou tubulaire (surface membranaire installée comprise entre 20 et 60 cm<sup>2</sup>) et de contrôler indépendamment tous les paramètres opératoires (températures, vitesses de circulation des fluides, pressions dans chaque circuit). Cette installation pilote peut être utilisée pour étudier le procédé en conditions stationnaires (concentrations maintenues constantes dans les 2 compartiments) ou non. Un carter spécifiquement adapté pour l'utilisation de membranes planes a été conçu en collaboration avec le laboratoire prototypes de l'INRA de Massy. Le suivi au cours du temps de la masse de la solution contenue dans le bac d'alimentation permet de calculer les débits évaporatoires.

Pour l'étude des transferts, nous avons choisi d'utiliser principalement des membranes de géométrie plane qui offre la plus large variété de caractéristiques (matériaux, caractéristiques de la structure poreuse). En comparant les flux évaporatoires obtenus en conditions standard avec plusieurs membranes de ce type, nous avons sélectionné la membrane Pall-Gelman TF200. Cette membrane constituée d'une couche active en PTFE apposée sur un support macroporeux en PP a en effet conduit à des densités de flux d'eau 5 à 20 fois plus importantes que les résultats présentés dans la littérature (de l'ordre de 10 kg.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>). Ces performances obtenues en utilisant comme solution extractante une saumure de faible activité en eau (CaCl<sub>2</sub> 5,5 mol.L<sup>-1</sup>, a<sub>w</sub> = 0,33) ouvrent des perspectives intéressantes quant au potentiel industriel du procédé.

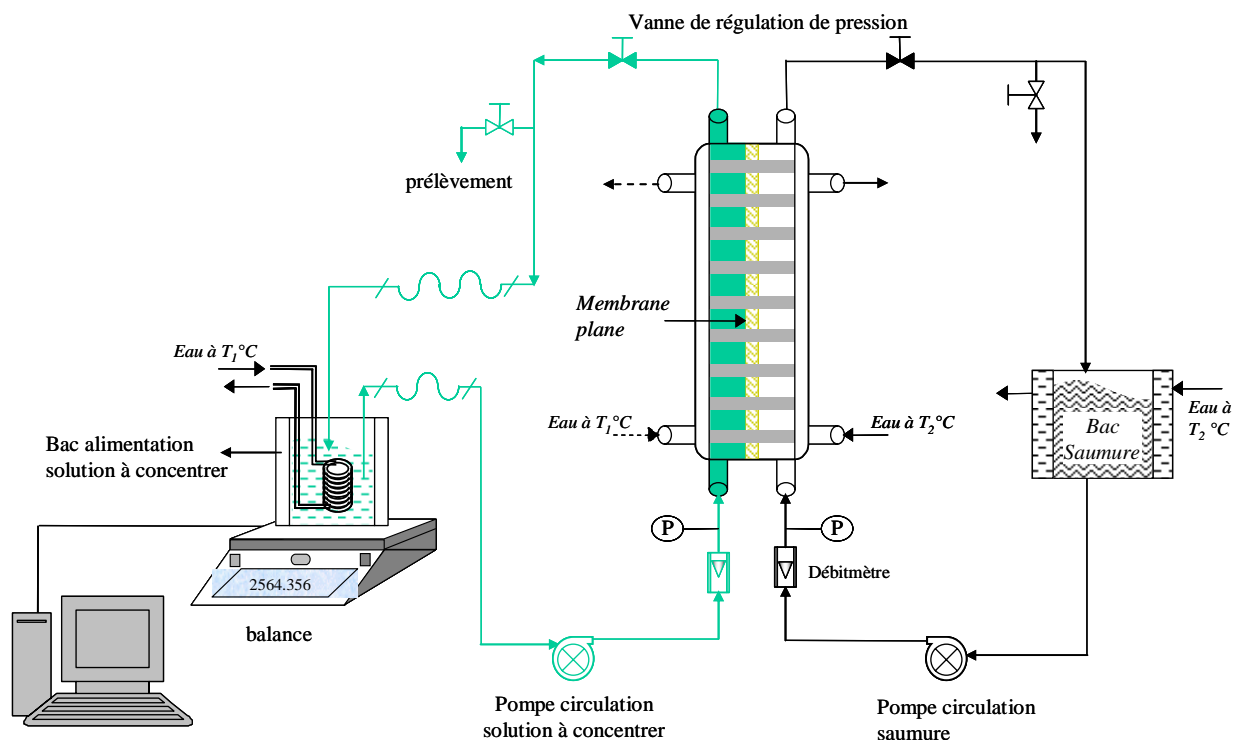


Figure 2 : représentation schématique de l'installation d'évaporation osmotique de laboratoire mise au point.

#### III.2.2.2. Etude du transfert d'eau

Ce travail initié en octobre 1995, a été réalisé en collaboration avec l'Institut Européen des Membranes (IEM ex-LMPM) qui constitue une Unité Mixte de Recherche entre l'UM2, l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier et le CNRS. Il a fait principalement l'objet de la Thèse de Mathilde COUREL, co-encadrée avec le Pr. Gilbert RIOS et soutenue en mars 1999 à l'Université de Montpellier II [T1].

La première étape du travail a été consacrée à l'étude de l'impact des principales conditions opératoires sur les flux d'eau. Compte tenu de la pauvreté de la littérature sur le sujet, cette étape nous est apparue indispensable pour comprendre les phénomènes mis en jeu et orienter l'optimisation du procédé. Afin de disposer des éléments nécessaires à l'interprétation des résultats, les solutions utilisées ont été caractérisées dans la gamme de températures et de concentrations étudiées : propriétés intrinsèques (viscosité dynamique, masse volumique), propriétés thermodynamique d'équilibre (activité) et de transport de l'eau (diffusivité) dans ces solutions (littérature ou mesures expérimentales). La modélisation des transferts d'eau a été ensuite abordée en utilisant une approche classique de résistances en série. Afin de mieux évaluer le rôle de la membrane dans les transferts, nous avons également cherché à mieux caractériser le matériau poreux.

### III.2.2.2.1. Etude de l'impact des conditions opératoires sur le flux d'eau

Les effets sur les transferts d'eau des principaux paramètres opératoires en conditions stationnaires ont été étudiés indépendamment sur le pilote de laboratoire muni d'une membrane TF200 de 40 cm<sup>2</sup> [17] : teneurs en solutés ( $0 < \text{ESS} < 660 \text{ g.kg}^{-1}$ ;  $318/3,4 < [\text{CaCl}_2] < 454/5,6 \text{ g.kg}^{-1}/\text{mol.L}^{-1}$ ), vitesses de circulation ( $0,1 < U_j < 3,3 \text{ m.s}^{-1}$ ;  $0,2 < U_s < 2,2 \text{ m.s}^{-1}$ ) et températures des phases liquides circulantes ( $20 < T_j, T_s < 38 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Les résultats (environ 80 essais expérimentaux) montrent une très grande variabilité des densités de flux d'eau qui s'échelonnent entre 0,2 et 23 kg.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>. Quelques exemples sont présentés dans le Tableau 3.

**Tableau 3** : exemples de l'effet des variables opératoires sur les densités de flux d'eau.

Conditions opératoires moyennes								Densité flux d'eau (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )	Effet
Jus				Saumure					
ESS (g.kg <sup>-1</sup> )	U <sub>j</sub> (m.s <sup>-1</sup> )	T <sub>j</sub> (°C)	Re <sub>j</sub>	[CaCl <sub>2</sub> ] (g.kg <sup>-1</sup> )	U <sub>s</sub> (m.s <sup>-1</sup> )	T <sub>s</sub> (°C)	Re <sub>s</sub>		
<b>386</b> <b>577</b>	1,6	25	2290 210	449	1,4	25	940	7,9 4,0	<b>Teneur en sucre</b>
0	1,1	25	5140	<b>318</b> <b>415</b>	0,8	25	820 980	3,7 7,4	<b>Teneur en sel</b>
0	1,5	25	7480	447	<b>0,2</b> <b>1,4</b>	25	150 970	5,7 10,3	<b>Vitesse saumure</b>
397	2,3	<b>20</b> <b>35</b>	2420*	445	1,8	<b>20</b> <b>35</b>	1220*	6,1 13,4	<b>Temp. moyenne</b>
580	1,1	<b>20</b> <b>35</b>	220*		1,6	<b>20</b> <b>35</b>	1150*	3,9 5,9	
0 585	1,8	<b>35</b> <b>38</b>	11400 380		447	1,6	<b>25</b> <b>23</b>	1090*	
									<b>ΔT</b>

\* : Reynolds moyen

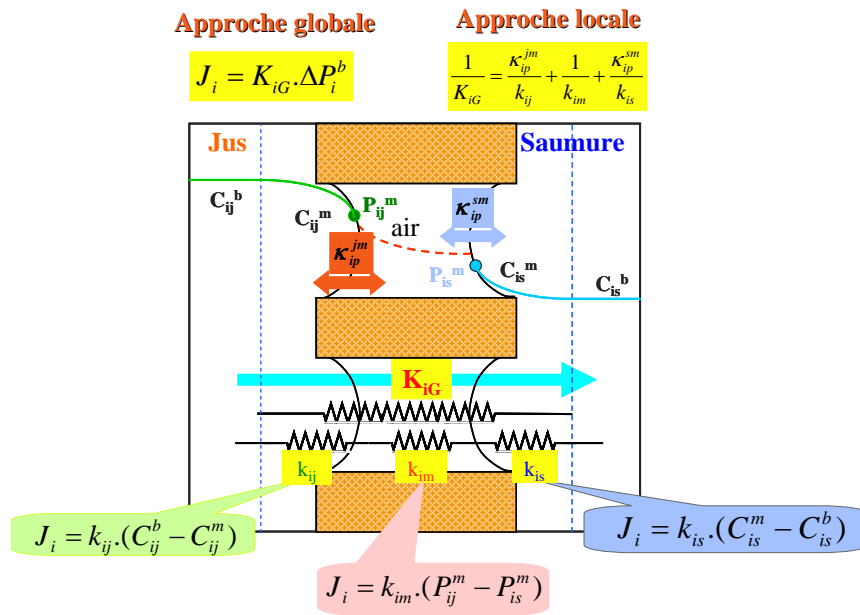
Les densités de flux d'eau varient considérablement avec les teneurs en soluté. En examinant les variations des propriétés de ces solutions en fonction de leur concentration, nous avons pu mettre en évidence que ces résultats sont principalement liés à la diminution des diffusivités de l'eau et à l'augmentation importante de la viscosité pour la solution sucrée. Par contre, côté saumure, la diminution de l'activité de l'eau lorsque la teneur en sel augmente est l'effet prépondérant (augmentation de la force motrice). La densité de flux d'eau augmente lorsque la vitesse de circulation de la saumure  $U_s$  augmente entre 0,2 à 1,7 m.s<sup>-1</sup> (à 25 °C avec eau côté solution à concentrer). Au-delà de 1,7 m.s<sup>-1</sup> qui correspond à un  $Re_s$  de 1300, le flux se stabilise : la contribution de la couche limite côté saumure à la résistance globale aux transferts d'eau n'est plus prépondérante. En conditions isothermes, le flux d'eau augmente dans tous les cas avec la température. L'effet de la température sur le transfert d'eau est complexe. Ce paramètre intervient à la fois sur la force motrice et sur les



propriétés de transfert en phases liquides et gazeuse. L'exploitation des résultats montre que c'est plutôt via la force motrice, i.e. la différence de pression de vapeur, que les performances sont améliorées. Enfin, l'intérêt de combiner à la différence de concentration, une différence de température de part et d'autre de la membrane pour augmenter la force motrice est démontrée pour les faibles extrait secs solubles.

### III.2.2.2.2. Modélisation des transferts d'eau

La modélisation des transferts d'eau a été abordée au cours de ce travail en décomposant la résistance globale au transfert sous la forme de résistances locales en série (Figure 3). Pour en simplifier l'approche, nous nous sommes retréints au traitement des essais réalisés avec de l'eau pure côté solution à traiter. Ceci permet ainsi de s'affranchir d'une des résistances en phase liquide [18].



**Figure 3** : Profil de concentration et représentation schématique des coefficients de transfert utilisés en évaporation osmotique.

- Evaluation des coefficients de transfert en phase gazeuse

La modélisation des transferts en milieu gazeux nécessite une connaissance précise des caractéristiques structurales du matériau poreux. La perméabilité théorique de la membrane établie à partir des modèles de diffusion gazeuse peut en effet varier sensiblement selon les valeurs des paramètres de structure (épaisseur  $\delta$ , porosité  $\varepsilon$ , tortuosité  $\chi$ ). Dans cette optique, la structure de la membrane TF200 a été caractérisée par microscopie électronique et porosimétrie au mercure [12]. Les observations par MEB ont mis en évidence la complexité de la structure membranaire. Apposé par

collage sur le support macroporeux en PP, la couche active de PTFE est constituée d'un réseau de fibres de polymères (obtenu par étirement). La porosimétrie a permis d'accéder à la distribution des diamètres de pores et à la porosité de la couche active et du support. Cette étude structurale a été également complétée par des mesures d'angles de contact. En effet, la non-mouillabilité des membranes d'EO est un paramètre décisif qui conditionne la viabilité du procédé (maintien de l'intégrité de la barrière gazeuse entre les 2 solutions). Nous avons montré que cette mesure, pourtant bien adaptée dans le cas de matériaux lisses, est difficile à appliquer dans le cas des polymères poreux.

Les transferts de matière en milieu poreux rempli de gaz (air) sont classiquement décrits en utilisant 2 mécanismes différents : la diffusion moléculaire (collisions molécules/molécules) et la diffusion de Knudsen (collisions molécules/parois des pores). Dans les conditions de l'étude, il n'a pas été possible de privilégier *a priori* l'un ou l'autre de ces mécanismes diffusionnels. La gamme de nombres de Knudsen (Kn) balayée au cours des essais pilote était en effet comprise entre 0,08 et 10 (Tableau 4). Les valeurs des coefficients de transfert calculées en utilisant successivement ces 2 modèles ont été comparées aux coefficients expérimentaux obtenus à Re élevé côté saumure (polarisation en concentration négligeable côté solution extractante). La diffusion de Knudsen conduit aux meilleurs résultats en ne considérant que la couche active en PTFE de la membrane. La diffusion moléculaire sous-estime les densités de flux.

**Tableau 4** : mécanisme de transfert prédominant dans la membrane (phase gazeuse) en fonction du nombre de Knudsen (Kn) et expression du coefficient de transfert du composé i,  $k_{im}$ .

$Kn = \frac{k_B T}{d_p P \sqrt{2\pi\sigma_i^2}}$	Collisions prédominantes	Mécanisme prédominant	Expression de $k_{im}$ $J_i = k_{im} \cdot (P_{ij}^m - P_{is}^m) = k_{im} \cdot \Delta P_i^m$
$Kn \geq 10$	molécules-pores	diffusion de Knudsen	$\frac{MM_i}{3RT} \frac{\varepsilon d_p}{\chi \delta} \sqrt{\frac{8RT}{\pi MM_i}}$
$Kn \leq 0,01$	molécules-molécules	diffusion moléculaire dans un film gazeux stagnant	$\frac{MM_i}{RT} \frac{\varepsilon D_{i-air}^{T,P}}{\chi \delta} \frac{P}{P_{air} _{ln}}$

$k_B$  cste. Boltzman,  $d_p$  diam. pore,  $\sigma$  diam. collision,  $P$  pression,  $MM$  masse molaire,  $T$  température,  $R$  cste. gaz parfaits,  $\varepsilon$  porosité,  $\chi$  tortuosité,  $\delta$  épaisseur,  $D$  diffusivité.

- Evaluation des coefficients de transfert en phase liquide

Les coefficients de transfert en phase liquide au voisinage de la membrane ont été évalués à partir du modèle de la couche limite. En se basant sur les résultats expérimentaux disponibles, nous avons cherché à relier ces coefficients aux caractéristiques de la solution et aux conditions opératoires. Pour ce faire, nous avons adopté l'approche classique qui se base sur l'utilisation d'une corrélation semi-empirique entre invariants de similitude de la forme  $Sh = a.Re^b.Sc^c$ . Les nombreuses corrélations disponibles dans la littérature ont été établies sur des installations très différentes de la nôtre en terme de conditions hydrodynamiques. Il n'est donc pas possible de s'y référer. Nous avons ainsi tenté d'ajuster les coefficients  $a$ ,  $b$  et  $c$  en nous basant sur des séries d'essais expérimentaux dans lesquelles seul  $Re$  ou  $Sc$  sont variables ( $150 < Re_s < 1540$ ,  $2000 < Sc_s < 11200$ ). Les résultats obtenus sont mitigés. En effet, le modèle s'ajuste mal aux valeurs expérimentales obtenues à  $Re$  élevés. De plus, les valeurs des coefficients  $a$  (très faibles) et  $c$  ( $> 1/3$ ) sont éloignées des données de la littérature. Les conditions hydrodynamiques particulières dans le module membranaire utilisé en sont probablement la cause. Des essais complémentaires doivent être envisagés pour conclure plus avant.

- Contribution des résistances locales aux transferts

Afin de déterminer le phénomène limitant du transfert d'eau, les résistances générées par la membrane et par la polarisation de concentration côté saumure ont été comparées. Nous avons choisi de considérer à ce niveau la présence du support macroporeux (disposé côté saumure) que l'on suppose rempli de liquide stagnant. Ce support génère donc une résistance supplémentaire en phase liquide qui est intégrée dans le raisonnement. La contribution des diverses résistances locales à la résistance globale aux transferts d'eau a ainsi pu être évaluée en fonction de la vitesse de circulation de la saumure. Les résultats obtenus montrent que, pour des vitesses faibles ( $< 0,7 \text{ m.s}^{-1}$ ), la résistance liée à la polarisation en concentration dans la saumure représente 50 à 60 % de la résistance globale. Lorsque la vitesse augmente, la contribution de la résistance liée à la membrane elle-même s'accroît progressivement. Au delà de  $1,7 \text{ m.s}^{-1}$ , la résistance membranaire devient nettement prédominante. L'impact du support sur les transferts est peu marqué pour les faibles vitesses. Par contre, à partir de  $1,4 \text{ m.s}^{-1}$ , la résistance engendrée par le support devient significative et atteint environ 30 % de la résistance globale pour les vitesses les plus élevées.

### III.2.2.2.3. Bilan

Les densités de flux d'eau sont étroitement liées aux conditions de traitement. Les paramètres les plus influents sont les teneurs en solutés des 2 solutions circulantes de part et d'autre de la membrane. On notera à ce niveau, l'intérêt de coupler à la différence de concentration une différence de température. La contribution de la membrane aux transferts d'eau varie en fonction de la gamme de conditions opératoires utilisées. La résistance qu'elle génère peut devenir limitante lorsque les conditions hydrodynamiques régnant dans les compartiments liquides sont favorables. Dans ce cas, le choix de la membrane revêt évidemment une importance capitale. La modélisation des transferts se heurte à 2 difficultés majeures : caractérisation de la structure poreuse pour les transferts en phase gaz et caractérisation des conditions hydrodynamiques pour les transferts en phases liquides. Pour les membranes asymétriques, la présence du support macroporeux doit être pris en compte ce qui complexifie la description locale des transferts. Pour compléter ce travail, l'évaluation de la résistance au transfert d'eau générée par la présence de soluté dans la solution à concentrer mériterait d'être mieux évaluée. Cette résistance joue probablement un effet déterminant aux extraits secs solubles élevés ( $ESS > 400 \text{ g.kg}^{-1}$ ).

### III.2.2.3. Etude des transferts de composés d'arôme

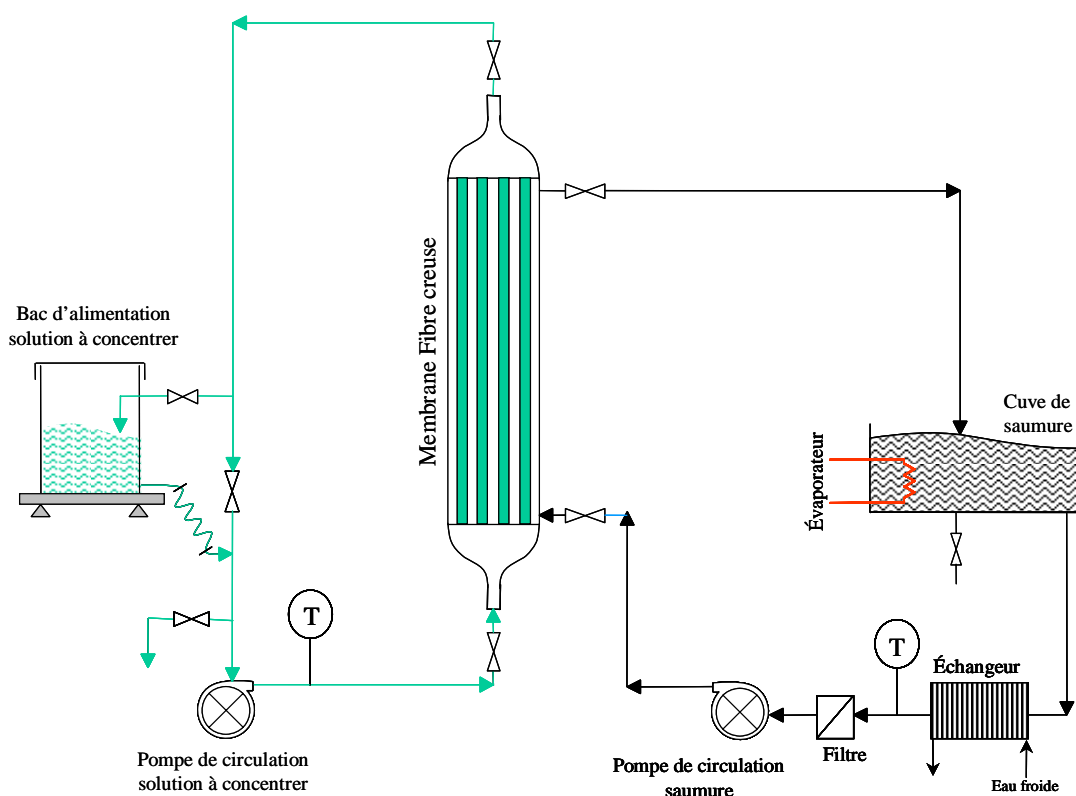
Ce travail, initié au cours de la thèse de M. COUREL [T1] et d'un DEA soutenu en 1999 [D2], a été développé en collaboration avec le Pr. Albert DUQUENOY du département Génie Industriel Alimentaire de l'ENSIA. Il a fait l'objet de la Thèse de Fadi ALI [T4], enseignant à l'Université Al Baas (Homs, Syrie) détaché à l'ENSIA pour réaliser son doctorat (financement dans le cadre d'accords de coopération scientifique franco-syriens). Une partie de ce travail a été réalisé dans le cadre d'un programme de recherche commun entre l'INRA et le CIRAD (2001-2004) sur l'étude des transferts de composés d'arôme lors de la mise en œuvre de contacteurs membranaires (EO, extractions membranaires liquide-liquide et liquide-gaz).

De part le principe du procédé, tout soluté volatil contenu dans la solution à concentrer peut théoriquement être transféré vers la solution extractante si la force motrice du transfert n'est pas nulle. L'extraction de l'eau pendant la concentration d'un jus de fruit par EO s'accompagne donc obligatoirement d'un transfert de composés d'arôme. Les conditions sont néanmoins défavorables aux transferts de ces composés. D'une part, la force motrice est très faible : leur pression de vapeur côté jus est très limitée car les composés d'arôme sont quasiment infiniment dilués dans les jus de fruit ; leur pression partielle côté saumure est maintenue, quant à elle, élevée car les coefficients d'activité

des composés d'arôme en solutions salines sont très supérieurs à ceux mesurés dans l'eau. D'autre part, la diffusivité des composés d'arôme dans la phase gazeuse contenue dans les pores de la membrane est plus faible que celle de l'eau car leur masse molaire est nettement plus grande. Grâce à ces caractéristiques, le procédé d'EO permet donc d'extraire *a priori* très préférentiellement l'eau au détriment des composés d'arôme.

Néanmoins, compte-tenu de l'importance des composés d'arôme pour la qualité sensorielle des concentrés, les transferts de ces solutés en EO doivent être impérativement pris en compte. La littérature scientifique étant quasiment inexistante, nous avons choisi d'engager un travail spécifique sur le sujet pour quantifier précisément les pertes de composés d'arôme pendant la concentration par EO puis pour déterminer s'il est possible de les limiter en ajustant les conditions de traitement. Cette seconde étape a nécessité une étude des transferts des composés d'arôme. La démarche suivie est voisine de celle exposée précédemment pour l'eau : 1) évaluation de l'effet des conditions opératoires, 2) modélisation des comportements en vue de comprendre le déterminisme des transferts et de disposer d'un outil prévisionnel pour l'optimisation du procédé.

Ce travail a été principalement réalisé avec les mêmes solutions modèles que celles utilisées lors de l'étude des transferts d'eau (eau/saccharose ou eau/saccharose/acide citrique). Ces solutions ont été aromatisées avec 4 composés d'arôme à raison de 4 à 10 mg.kg<sup>-1</sup> : acétate d'hexyle, butyrate d'éthyle, benzaldéhyde et hexanol. Ces composés appartiennent à différentes classes chimiques largement représentées dans les jus de fruit et permettent de balayer une large gamme de volatilités relatives par rapport à l'eau (34 à 1230 à 25 °C et à dilution infinie dans l'eau pure). L'étude a été menée sur deux installations pilotes : le pilote de laboratoire précédemment mis au point (Figure 2) et une installation semi-industrielle de plus grande capacité (volume minimal 30 L) mais beaucoup moins instrumentée (Figure 4). Munie d'une membrane fibres creuses symétriques en PP de 10 m<sup>2</sup>, cette seconde installation est équipée d'un système de régénération continue de la saumure par évaporation thermique.



**Figure 4** : représentation schématique de l'installation semi-industrielle d'évaporation osmotique.

#### III.2.2.3.1. Mise au point d'une méthode analytique quantitative

L'étude du transfert des composés d'arôme au cours de la concentration par EO, a nécessité la mise en oeuvre d'une méthode analytique simple et rapide, adaptée au suivi des cinétiques de transfert. La méthode de chromatographie en phase gazeuse développée dans le cadre de cette étude fait appel à des mesures par espace de tête dynamique avec un système de désorption micro-ondes. Les conditions d'analyse ont été optimisées pour une gamme de concentration de 0,1 à 10,0 mg.kg<sup>-1</sup>. La linéarité de la méthode a été vérifiée pour les 4 composés d'arôme étudiés et la reproductibilité des mesures est satisfaisante (coefficients de variation compris entre 6 et 12 %). Associée à des étalonnages externes réalisés avec de l'eau pure et une solution à 150 g.kg<sup>-1</sup> d'extrait sec soluble, la procédure analytique suivie donne accès aux concentrations massiques des composés d'arôme présents dans les solutions modèles en 70 min environ.

Pour le suivi des cinétiques de transfert, ces analyses quantitatives sont réalisées sur des échantillons prélevés pendant les essais. L'évolution de la masse de chaque composé au cours du temps est calculée à partir des concentrations massiques mesurées en tenant compte de la variation de la masse totale de la solution liée au départ de l'eau. Les cinétiques obtenues peuvent être aisément utilisées pour calculer un flux massique moyen ou instantané pour chacun des composés d'arôme.

### III.2.2.3.2. Mise en évidence de phénomènes d'adsorption

Les premières mesures réalisées lors de la concentration de solutions aromatiques sur le pilote semi-industriel ont mis en évidence des pertes très conséquentes de tous les composés d'arôme (55 à 94 % selon le composé). Ces pertes sont principalement observées en début de concentration et ne peuvent être attribuées au seul transfert transmembranaire [6]. Nous avons montré que ces pertes anormalement élevées sont liées à d'importants phénomènes d'adsorption sur les éléments de l'installation constitués de polymères hydrophobes (canalisation et membrane en PP). Ils peuvent être considérablement limités en conditionnant l'installation par une saturation préalable (pertes divisées par 1,3 à 3,3).

Grâce notamment à des bilans matière, la contribution des phénomènes d'adsorption à la chute des concentrations en composés d'arôme a pu être plus précisément évaluée sur l'installation de laboratoire. L'adsorption est essentiellement localisée sur les canalisations (adsorption sur la membrane négligeable). Elle est particulièrement importante pour des canalisations en polypropylène (explique de 51 à 87 % des pertes apparentes totales de composés d'arôme) ce qui rend l'étude des transferts transmembranaires difficile. Elle reste également significative sur des canalisations en PTFE. Par contre, elle devient négligeable sur des canalisations en acier inoxydable ce qui permet d'envisager l'étude des transferts transmembranaires *sensu stricto*.

### III.2.2.3.3. Etude de l'impact des conditions opératoires sur les transferts de composés d'arôme

- Etude préliminaire sur pilote semi-industriel

Afin de vérifier qu'il est possible de limiter l'intensité des transferts de composés d'arôme en modifiant les conditions opératoires, une étude préliminaire a tout d'abord été conduite sur le pilote semi-industriel en utilisant des solutions à faible extrait sec soluble (ESS < 30 %). Compte tenu des possibilités limitées de l'installation, nous nous sommes restreints à ce niveau à comparer les cinétiques de transfert à différentes vitesses de circulation et températures de la solution à concentrer (0,05-0,1 m.s<sup>-1</sup>, 20-30 °C). Les résultats obtenus montrent que les densités de flux moyennes (comprises entre 0,5 et 6 mg.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>) diminuent lorsque la vitesse et la température diminuent. En associant faible vitesse et faible température, les flux sont réduits de 4 à 6 fois. Les densités de flux

d'eau étant affectées dans une moindre mesure (chute de 0,8 à 0,3 kg.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>), la sélectivité de la séparation est améliorée. Sur cette installation, il est donc effectivement possible de favoriser le transfert de l'eau au détriment des transferts de composés d'arôme en utilisant conjointement de faibles vitesses de circulation et températures pour la solution à concentrer [6].

Cette étude confirme l'intérêt d'étudier de façon plus approfondie l'effet des conditions opératoires sur les flux de composés d'arôme. Afin de mieux contrôler les paramètres de l'opération et d'avoir accès à une plus large gamme de travail, l'installation de laboratoire a été choisie pour la suite du travail.

- Démarche suivie

Au cours de ce travail, nous avons choisi de faire varier la plupart des conditions opératoires car, d'une part les données bibliographiques sont quasiment inexistantes sur le sujet ; d'autre part, les effets des conditions opératoires sont complexes et pour certains, difficiles à prévoir (Tableau 5). Seule la vitesse de circulation de la saumure a été fixée à 1,9 m.s<sup>-1</sup> pour tous les essais afin de garantir des densités de flux d'eau élevées.

La démarche expérimentale choisie est basée sur une approche paramètre par paramètre. Elle doit permettre de sélectionner ceux qui sont les plus influents sur les transferts des composés d'arôme en vue de l'optimisation du procédé. Les gammes de travail sont choisies en tenant compte de l'application envisagée (jus de fruit) et des contraintes liées à l'appareillage.

**Tableau 5** : paramètres opératoires sélectionnés pour l'étude des transferts de composés d'arôme, gammes de travail choisies ( $U_s = 1,9 \text{ m.s}^{-1}$ ) et effets théoriques sur les transferts.

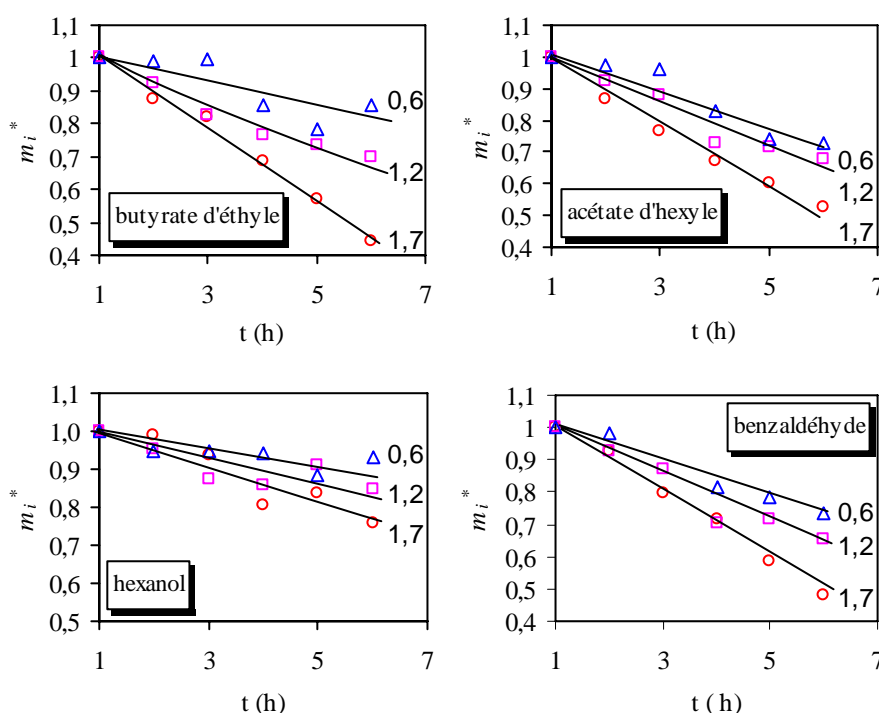
Paramètre opératoire	gamme de travail	Effets de l'augmentation du paramètre sur les transferts *					
		liquide jus	équilibre jus-air	gaz membrane	équilibre air-sel	liquide sel	effet global
ESS (jus)	0 - 600 g.kg <sup>-1</sup>	w-/ca-	w-/ca+	0	0	0	w-/ca?
T <sub>j</sub>	15 - 35 °C	w+/ca+	w+/ca+	w+/ca+	0	0	w+/ca+
U <sub>s</sub>	0,6 - 3,0 m.s <sup>-1</sup>	w+/ca+	w+/ca+ (ESS > 0)	0	0	0	w+/ca+
T <sub>s</sub>	15 - 35 °C	0	0	w+/ca+	w-/ca-	w+/ca+	w?/ca?
CaCl <sub>2</sub>	0 - 5,2 mol.L <sup>-1</sup>	0	0	0	w+/ca-	w-/ca-	w?/ca-

\* w: sur flux d'eau / ca : sur flux composés d'arôme + : effet positif - : effet négatif 0 : pas d'effet ? : indéterminé



- Principaux résultats obtenus

Le travail expérimental réalisé a permis de collecter plus de 120 cinétiques de transfert. Quelques exemples sont donnés sur la **Figure 5**. Les résultats ont été exploités en terme de densités de flux moyennes de composés d'arôme (comprises entre 1 et 500  $\text{mg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  selon les cas). Durant les essais, le flux d'eau est constant au cours du temps (1,7 à 18,5  $\text{kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  selon les conditions opératoires). Les comportements sont similaires pour tous les composés d'arôme étudiés. Cependant l'hexanol, composés le moins volatil, présente toujours des densités de flux significativement plus faibles par rapport aux 3 autres. Les principales conclusions tirées de ce travail sont présentées ci-dessous.



**Figure 5** : exemples de cinétiques de transfert de composés d'arôme obtenues en évaporation osmotique (masse réduite  $m_i^* = m/m_0$  en fonction du temps) : influence  $U_j$  ( $\text{m.s}^{-1}$ )  
[ESS= 500  $\text{g.kg}^{-1}$ ,  $T_j = T_s = 25^\circ\text{C}$ ].

La présence de sel dans la solution extractante contribue à diminuer de façon très importante la vitesse de transfert des composés d'arôme. Cette observation est principalement corrélée à l'augmentation des coefficients d'activité dans la saumure qui contribue à diminuer la force motrice du transfert. Ce phénomène met en évidence l'intérêt de l'EO par rapport l'évaporation thermique (technique classique de référence pour la concentration des liquides) car ce procédé à contacteur membranaire permet une extraction plus sélective de l'eau.

La température de la solution à traiter joue un rôle prépondérant sur les transferts de composés d'arôme. Les transferts sont significativement ralentis lorsque la température diminue. Ces résultats sont en accord avec la théorie. En effet, une diminution de T diminue à la fois les coefficients de partage liquide/gaz (via la pression de vapeur saturante) et les diffusivités des composés d'arôme ce qui contribue à abaisser la force motrice et à augmenter les résistances au transfert en phases liquide et gazeuse. Par contre, nous n'avons pas mis en évidence d'effet significatif de la température de la phase extractante dans les conditions testées. Ceci est probablement lié à son effet antagoniste sur les transferts en phase liquide et sur la force motrice.

Au delà de 40 %, l'augmentation de la teneur en extrait sec soluble de la solution à traiter diminue la vitesse de transfert des composés d'arôme. Ainsi, à forte concentration en saccharose, l'effet de la diminution de la diffusivité (diminution du coefficient de transfert en phase liquide) l'emporte globalement sur l'augmentation des coefficients d'activité (augmentation de la force motrice). La vitesse de la solution à traiter a peu d'influence sur les transferts de composés d'arôme lorsque sa teneur en extrait sec soluble est faible. Par contre, pour des concentrations élevées (> 50 %), les vitesses de transfert diminuent significativement lorsque la vitesse diminue. Ces résultats sont directement liés aux phénomènes de polarisation de concentration en sucre qui modifient de façon complexe les coefficients de transfert des composés d'arôme en phase liquide.

Cette première analyse des résultats obtenus montre que la température de la solution côté jus augmente la vitesse de transfert de composés d'arôme ce qui est cohérent. Il en va de même pour la vitesse de circulation de la solution traitée lorsque sa teneur en saccharose est élevée. En revanche, dans les conditions de travail choisies, nous n'avons pas mis en évidence d'effet significatif de la température de la saumure sur les transferts de composés d'arôme.

Dans cette partie, nous avons utilisé un flux moyen pour comparer les transferts de composés d'arôme en fonction des conditions opératoires. Néanmoins, dans de nombreux cas, le flux instantané n'est pas constant car les concentrations en composés d'arôme dans la solution côté jus et dans la saumure varient au cours du temps. Pour s'affranchir de la variation de la force motrice et disposer d'un paramètre plus représentatif de chaque cinétique, la comparaison des résultats en terme de coefficient de transfert est indispensable. La dissociation de l'effet des conditions opératoires sur la force motrice et sur les coefficients de transfert permettra également de mieux comprendre les phénomènes impliqués.

### III.2.2.3.4. *Modélisation des transferts*

En évaporation osmotique, les transferts de composés d'arôme sont régis à la fois par leurs propriétés thermodynamiques d'équilibre aux interfaces liquide/gaz (coefficient de partage  $\kappa$  jouant sur la force motrice) et par leurs propriétés de transports au sein des différentes phases mises en œuvre (diffusivités jouant sur les coefficients de transfert). Il a donc été, dans un premier temps, fondamental de disposer de ces propriétés avant toute approche visant à comprendre et à modéliser les transferts.

Les transferts de composés d'arôme ont été ensuite décrits à partir de modèles diffusifs. Afin de tenir compte de la présence des interfaces au niveau de la membrane, les coefficients de partage entre phases ont été intégrés dans les modèles. Dans un premier temps, un coefficient global de transfert  $K_g$  a été défini afin de caractériser pour chaque composé d'arôme l'intensité des transferts de matière en s'affranchissant des variations de force motrice. Ce coefficient a été ajusté aux cinétiques expérimentales à partir de l'expression théorique de l'évolution des concentrations au cours du temps. Dans un second temps, les coefficients de transferts locaux dans chacune des phases mises en œuvre ont été évalués. Comme pour l'eau, cette seconde approche est nécessaire pour mieux comprendre les mécanismes qui régissent les transferts et déterminer les paramètres qui sont prépondérants.

- Evaluation des propriétés des composés d'arôme pour la modélisation

Les propriétés des composés d'arôme ont été évaluées pour des températures comprises entre 15 et 35 °C, dans les diverses phases mises en jeu : air, eau, solutions binaires eau/saccharose et eau/ $\text{CaCl}_2$  à diverses teneurs en solutés. Les très faibles concentrations utilisées ( $< 10 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) correspondent au domaine de la dilution infinie. Après une étude bibliographique exhaustive, il s'est avéré que beaucoup des données recherchées ne sont pas référencées dans la littérature (notamment en saumure). Il a donc été nécessaire d'avoir recours, soit à des calculs théoriques, soit à des mesures expérimentales.

Pour les propriétés thermodynamiques d'équilibre liquide/gaz, une partie des coefficients d'activité en solution ont été mesurés en utilisant différentes techniques associées à des dosages quantitatifs en chromatographie gazeuse : méthode par espace de tête statique et méthode des dilutions exponentielles (travaux réalisés en collaboration avec l'UM2). Les pressions de vapeur saturante ont été corrélées à la température à partir des données bibliographiques. En ce qui concerne les propriétés de transport toutes les diffusivités ont été évaluées par le calcul en utilisant diverses relations disponibles dans la littérature.

Quelques unes des conclusions issues de ce travail sont présentées ci-dessous. Les pressions de vapeur saturante augmentent davantage avec la température pour les composés d'arôme que pour l'eau. Dans la gamme étudiée, la température n'a pas d'effet significatif sur les coefficients d'activité qui s'échelonnent entre environ 400 (hexanol dans l'eau) et plus de  $89.10^3$  (acétate saumure 5,5 mol.L<sup>-1</sup>). Comme attendu, la présence de solutés accroît ces coefficients, particulièrement dans le cas du sel (fort effet de « salting out »). Dans une même phase, les diffusivités sont peu différentes d'un composé d'arôme à l'autre. De l'ordre de  $10^{-9}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> dans l'eau, elles sont divisées par 10 dans les solutions les plus concentrées (saccharose ou sel). Dans les solutions sucrées, la diffusivité de l'eau est plus élevée que celle des composés d'arôme quand l'extrait sec soluble est inférieur à 400 g.kg<sup>-1</sup> et inversement au delà. En saumure, la diffusivité de l'eau est 3 à 5 fois plus élevée que celle des composés d'arôme. Dans l'air, la diffusivité de tous les composés d'arôme est voisine de  $7.10^{-6}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> soit environ 3 fois moins que celle de l'eau.

- Approche globale

Le coefficient de transfert global  $K_g$  est simplement défini comme étant le coefficient de proportionnalité entre le flux transmembranaire de matière et la force motrice totale ( $K_g = J / \Delta P^b$ , exprimé en mg.Pa<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>). Il est considéré constant au cours du temps (essais réalisés à conditions opératoires constantes, variation des propriétés des solutions négligées en première approximation). L'expression différentielle qui permet de décrire les cinétiques de transfert en faisant apparaître  $K_g$  est ensuite développée à partir des bilans matière (composés d'arôme, eau). Elle diffère selon l'installation pilote mise en œuvre qui dispose ou non d'un système continu de régénération de la saumure par évaporation (Tableau 6).

**Tableau 6** : expressions des modèles utilisés pour représenter les cinétiques de transfert des composés d'arôme : approche globale.

Unité pilote	Expression du modèle
Semi-industrielle	$C_i^b = C_i^0 \cdot \left(1 - \frac{J_w \cdot A}{m_j^0} \cdot (t - t_0)\right)^{\left(\frac{K_g \cdot \kappa_i^j}{J_w} - 1\right)}$
Laboratoire	$\frac{dC_i^b}{dt} = \frac{1}{m_j^0 - J_w \cdot A \cdot t} \left[ K_g \cdot A \cdot \kappa_i^s \cdot \frac{m_i^0}{m^0 - m_j^0 + J_w \cdot A \cdot t} - \left( -J_w \cdot A + A \cdot K_g \cdot (\kappa_i^j + \kappa_i^s \cdot \frac{m_j}{m^0 - m_j^0 + J_w \cdot A \cdot t}) \right) \cdot C_i^b \right]$

Symboles : A surface membranaire, C concentration, J densité de flux,  $\kappa$  coefficient de partage, m masse, P pression partielle, t temps

Indices, exposants : 0 à t=0 / w eau, i composé d'arôme i / j, s, b côté jus, côté saumure, bulk.

Ces modèles sont ensuite utilisés pour représenter les cinétiques de transferts des composés d'arôme en identifiant par des méthodes numériques (MatLab) les coefficients  $K_g$  (seule inconnue contenue dans les modèles, les coefficients de partage  $\kappa$  étant estimés dans chacune des solutions circulantes à partir des résultats précédents). Après validation des modèles sur les résultats expérimentaux, il a donc été possible d'accéder au coefficient global de transfert  $K_g$  en fonction des conditions opératoires.

Les coefficients de transfert moyens obtenus sont compris entre  $3,0 \cdot 10^{-4}$  et  $2,1 \text{ mg} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  sur le pilote de laboratoire et entre  $2,3 \cdot 10^{-4}$  et  $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  sur le pilote semi-industriel. Ils sont significativement plus faibles pour les esters, composés les plus volatils. Sur l'installation de laboratoire, ils varient très fortement en fonction des conditions opératoires dans la gamme étudiée, le rapport maximum/minimum étant compris entre 50 et 200 en fonction du composé. Pour tenter d'expliquer ces variations, nous avons cherché à corréler les paramètres qui influencent les couches limites et les coefficients de transfert globaux. On observe logiquement un effet favorable sur les échanges de la vitesse et de la diffusivité et un effet défavorable de la viscosité. On notera que, pour un même composé, le coefficient  $K_g$  est bien corrélé au nombre de Reynolds ( $Re$ ) dans la solution à traiter. Une analyse plus détaillée des résultats est néanmoins nécessaire afin d'identifier le rôle de chaque résistance locale.

- Approche locale

Afin de mieux appréhender les mécanismes qui régissent les transferts, nous nous sommes intéressés dans cette partie à quantifier localement les diverses résistances qui contribuent à les ralentir. La démarche suivie est identique à celle déjà exposée pour les transferts d'eau : la résistance globale est décomposée en une série de résistances locales caractéristiques de chacune des couches qui s'opposent aux transferts.

Les coefficients de transfert en phase gazeuse dans la membrane ont été évalués en utilisant le modèle de la diffusion moléculaire seule ou combinée avec le mécanisme de Knudsen (pas de mécanisme diffusionnel prédominant,  $Kn \approx 0,3$  pour tous les composés d'arôme). Comme pour les transferts d'eau, l'évaluation des coefficients de transfert en phases liquides est basée sur l'utilisation de la relation adimensionnelle classique ( $Sh = a \cdot Re^b \cdot Sc^c$ ). La démarche suivie pour déterminer les coefficients  $a$ ,  $b$  et  $c$  est par contre différente. Elle consiste schématiquement 1) à exprimer les coefficients de transfert en phases liquides à partir du coefficient de transfert global et du coefficient de transfert local en phase gaz estimé par le calcul 2) à développer leurs expressions en fonction des

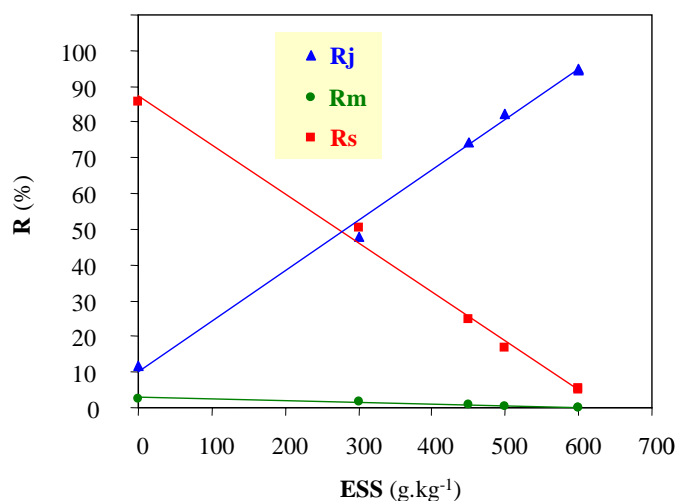
conditions hydrodynamiques (diamètre, vitesse), des diffusivités et des caractéristiques des solutions (viscosités, masses volumiques) 3) à identifier les triplets a, b, c (2 triplets pour chaque composé, côté solution à traiter et côté saumure) à partir des expressions développées, par ajustement numérique sur les coefficients de transfert globaux expérimentaux obtenus sur une large gamme de conditions opératoires. Cette approche a été appliquée aux composés d'arôme et à l'eau sur les 2 installations pilotes mises en œuvre. Dans certains cas, des simplifications ont été possibles. Ainsi, sur l'installation semi-industrielle, les coefficients de transfert à l'intérieur des fibres creuses, ont pu être évalués en utilisant les valeurs a, b, c de la littérature. L'hydrodynamique de ce type de membrane est en effet très largement étudiée. Pour l'eau, les coefficients locaux côté saumure ont pu être dissociés de ceux côté solution à traiter en exploitant les essais expérimentaux réalisés avec de l'eau pure, i.e. sans résistance en phase liquide côté solution à traiter.

Dans tous les cas, les valeurs de a, b et c calculées en utilisant cette approche sont cohérentes. De plus, les modèles finalement obtenus permettent de bien représenter l'effet des conditions opératoires sur le coefficient de transfert global et donc sur les flux de composés d'arôme. Cette approche a également permis d'obtenir de meilleurs résultats sur la modélisation des flux d'eau que celle exposée en § III.2.2.2.2.

#### III.2.2.3.5. *Utilisation des modèles développés*

Les modèles développés peuvent être aisément utilisés comme outil de simulation pour prévoir l'effet des conditions opératoires sur les transferts. L'accès aux coefficients de transfert locaux a permis, dans un premier temps, d'évaluer la contribution des diverses résistances au transfert. Dans un second temps, les modèles ont été mis en œuvre pour orienter l'optimisation du procédé en intégrant simultanément les transferts d'eau et de composés d'arôme. Les principales conclusions auxquelles a abouti l'exploitation des modèles sont présentées ci-dessous.

Sur les 2 installations expérimentales utilisées, les résistances aux transferts des composés d'arôme sont principalement localisées dans les phases liquides. Dans la grande majorité des conditions opératoires testées, la résistance membranaire représente en effet moins de 10 % de la résistance globale (Figure 6). La résistance opposée par la saumure est prédominante lorsque l'extrait sec soluble de la solution à traiter est inférieur à 300 g.kg<sup>-1</sup>. Au delà, c'est la résistance côté solution à traiter qui prédomine.



**Figure 6** : répartition des résistances locales aux transferts de composés d'arôme R, en fonction de l'extrait sec soluble ESS (j : jus, m : membrane, s : saumure) : exemple de l'acétate d'hexyle.

L'optimisation du procédé consiste à déterminer les conditions opératoires permettant de favoriser la rétention des composés d'arôme tout en maintenant un flux d'eau élevé. Ces 2 critères peuvent être intégrés en cherchant à minimiser la sélectivité définie comme le rapport entre les flux de composés d'arôme et le flux d'eau. Les modèles développés ont été utilisés pour simuler, en fonction des conditions opératoires, les sélectivités dans des configurations industrielles en batch ou en continu (concentration étagée avec régénération de la saumure). Nous avons par exemple montré que, en utilisant une membrane plane TF200 en système continu, il est préférable de travailler à température élevée et à vitesse de circulation faible lorsque l'extrait sec soluble est inférieur à 400 g.kg<sup>-1</sup>. Par contre, à des ESS plus importants, il est plus favorable, pour le respect de la qualité aromatique de la solution traitée, de travailler à température et vitesse élevées.

### III.2.2.3.6. Bilan

Les études menées sur les transferts de composés d'arôme lors de la concentration de solutions aqueuses par évaporation osmotique ont montré que des phénomènes d'adsorption sur les installations peuvent générer des pertes très importantes. Ces pertes peuvent être considérablement limitées par un choix judicieux des matériaux constitutifs des canalisations (acier inoxydable) ou en utilisant une procédure de pré-conditionnement adaptée (pré-saturation). Les conditions opératoires ont un impact important sur les coefficients de transfert et donc sur les vitesses de transfert des composés d'arôme. Il est donc, dans l'absolu, possible de limiter les transferts de ces composés en choisissant des conditions de traitement adéquates. Néanmoins, pour l'optimisation du procédé, il est nécessaire de considérer simultanément aux transferts de composés d'arôme les transferts d'eau qui sont le plus souvent

affectés dans le même sens. Bien qu'il soit possible d'améliorer la sélectivité de la séparation par rapport à l'eau, les pertes de composés d'arôme restent significatives ( $> 30 \%$ ) en particulier pour les composés les plus volatils. De plus, l'amélioration de la sélectivité est souvent obtenue au détriment du débit évaporatoire. Dans les conditions testées, il semble ainsi difficile, en jouant sur les seules conditions opératoires, de limiter les pertes en composés d'arôme en conservant de bonnes performances d'évaporation. Une autre stratégie doit être envisagée pour limiter ces pertes. Plutôt que d'agir sur les coefficients de transfert, l'autre approche consiste à limiter la force motrice de transfert des composés d'arôme en augmentant leur concentration dans la solution extractante. Pour le respect de la qualité aromatique des jus de fruit, cette seconde stratégie a été retenue dans la suite du travail. Notons enfin que, contrairement à ce qui a été démontré pour l'eau, la membrane n'intervient que très peu sur les transferts de composés d'arôme.

### III.2.3. Evaluation semi-industrielle du procédé

Ce second volet a été réalisé parallèlement à l'approche plus fondamentale des transferts de matière. En se basant sur des expérimentations réalisées sur des installations semi-industrielles similaires à celle présentée sur la Figure 4 (capacité évaporatoire de 1 à 10 kg.h<sup>-1</sup>), il s'agissait d'évaluer les faisabilités technique et économique de la concentration des jus de fruits tropicaux par évaporation osmotique à une échelle industrielle. De 1995 à 1998, les essais ont été exclusivement conduits à Montpellier sur un évaporateur discontinu de plusieurs m<sup>2</sup> de membranes (4 stages ingénieurs, 1 DEA [D1] et contribution partielle d'une Thèse [T1]). A partir de 1998, 2 installations du même type mais fonctionnant en continu, ont été mises en place en Amérique latine (Colombie 1998, Costa Rica 2000). Ce positionnement géographique en zones de production a permis de faciliter les approvisionnements en matières premières et de tester le procédé sur sites industriels (unités locales de transformation de fruits). Les divers travaux menés sur place ont fait l'objet d'un stage ingénieur, d'une partie de la Thèse de F. VAILLANT soutenue à l'ENSIA en 2000 [T2] et d'un Master of Science [M4]. En complément, une étude comparative des procédés d'évaporation osmotique et d'osmose inverse pour la concentration d'un jus de fruit amazonien particulièrement riche en vitamine C, le camu-camu (*Myrciaria dubia*), a été mise en place en collaboration avec l'Université de Campinas au Brésil et l'EMBRAPA de Rio de Janeiro (Thèse R. RODRIGUES [T3]).

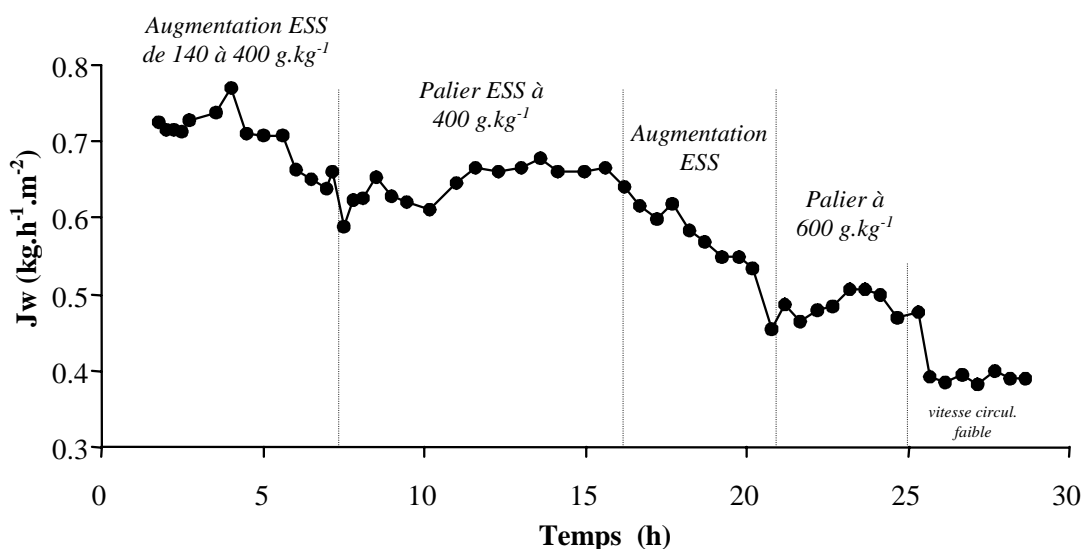
Les principaux résultats obtenus lors de cette partie de l'étude du procédé sont présentés en terme de performances d'une part et de qualité des concentrés d'autre part.



### III.2.3.4. Performances du procédé

Les installations pilotes semi-industrielles initialement utilisées ont été fournies par la Société COGIA (France). Les premières membranes testées sur ces pilotes étaient de géométrie plane. Malgré de bonnes performances ( $2 \text{ à } 5 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ), elles n'ont pas été retenues car elles manquaient de fiabilité au niveau de l'étanchéité entre les 2 circuits liquides. Par la suite, nous avons opté pour des membranes fibres creuses en polyéthylène qui se sont révélées mieux adaptées à une utilisation industrielle. Leur évaluation a permis de mettre en évidence les potentialités de la technique pour la concentration de divers jus de fruits (agrumes, fruit de la passion, ananas, mangue, melon). Les performances du procédé ont été caractérisées en terme de concentration maximale qu'il est possible d'atteindre, de densités de flux et de comportement en conditions de fonctionnement continu.

Nous avons tout d'abord montré qu'il est possible d'atteindre des concentrations élevées sans difficulté majeure (jusqu'à  $700 \text{ g.kg}^{-1}$  ESS). Ce résultat est particulièrement intéressant par rapport à l'osmose inverse, procédé avec lequel il est difficile de dépasser  $300 \text{ g.kg}^{-1}$  à cause de la pression osmotique élevée des concentrés. La géométrie membranaire utilisée (fibres creuses) nécessite néanmoins une clarification préliminaire pour les jus très pulpeux (risque d'obstruction des fibres et pertes de charge importantes) ce qui nous a conduit à envisager le couplage de l'évaporation osmotique avec une clarification par microfiltration tangentielle. Pour des conditions opératoires constantes ( $\text{CaCl}_2 = 5,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , conditions isothermes  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ , vitesses de circulation imposées  $U_s = 0,01 \text{ m.s}^{-1}$  et  $U_j = 0,24 \text{ m.s}^{-1}$ ) et sur une installation fonctionnant en batch, les densités de flux évaporatoires mesurées sont voisines de  $0,8 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  en début de concentration ( $100 < \text{ESS} < 400 \text{ g.kg}^{-1}$ ). Au-delà de  $400 \text{ g.kg}^{-1}$ , les flux chutent de façon significative pour atteindre  $0,5 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  à  $600 \text{ g.kg}^{-1}$  ESS. Ce comportement peut être corrélé à la viscosité des jus qui augmente exponentiellement avec l'ESS. Les résultats obtenus sur des installations fonctionnant en continu (maintien de l'ESS dans une boucle de concentration par extraction du concentré et alimentation continue en produit frais), confirment ces valeurs. En maintenant pendant plusieurs heures l'ESS constant dans la boucle de concentration, nous avons montré que les densités de flux restent constantes (Figure 7). Aucun colmatage dynamique des membranes n'est donc mis en évidence. Le procédé peut être utilisé en continu sur de longues périodes sans diminution de performances ce qui représente un atout considérable pour une mise en œuvre industrielle.



**Figure 7** : évolution de la densité de flux évaporatoire lors d'un essai de concentration par évaporation osmotique réalisée sur une installation semi-industrielle continue (jus de fruit de la passion clarifié).

L'impact significatif de l'ESS sur les densités de flux nous a amené à proposer une conduite étagée avec deux paliers de concentration (400 et 600  $\text{g.kg}^{-1}$  d'ESS) qui permet de maximiser les performances de l'opération [16].

Les densités de flux obtenues sur ces pilotes semi-industriels sont environ 10 fois plus faibles que celles mesurées sur l'installation de laboratoire décrite en § III.2.2.1. Cette différence s'explique par la plus grande épaisseur des membranes utilisées (800  $\mu\text{m}$  au lieu de 60  $\mu\text{m}$ ) et des conditions hydrodynamiques moins favorables en phases liquides (vitesses de circulation 10 à 100 fois plus faibles, limitées par le matériel et les pertes de charge). Bien que la faisabilité du procédé soit vérifiée, les flux évaporatoires restent insuffisants pour être réellement compatibles avec une utilisation industrielle dans le domaine des jus de fruits. L'optimisation des conditions hydrodynamiques et l'adaptation d'une membrane de plus faible épaisseur sur ces évaporateurs sont nécessaires pour améliorer leur performance. L'évaporation osmotique pourrait alors concurrencer avantageusement l'osmose inverse et devenir une véritable alternative pour la concentration des solutions thermosensibles. L'évaluation des coûts d'investissement et de fonctionnement ne pourra être réalisée qu'à la suite de cette ultime étape.

### III.2.3.5. Qualité des concentrés

La qualité des concentrés obtenus par évaporation osmotique a été évaluée avec des jus de fruit de

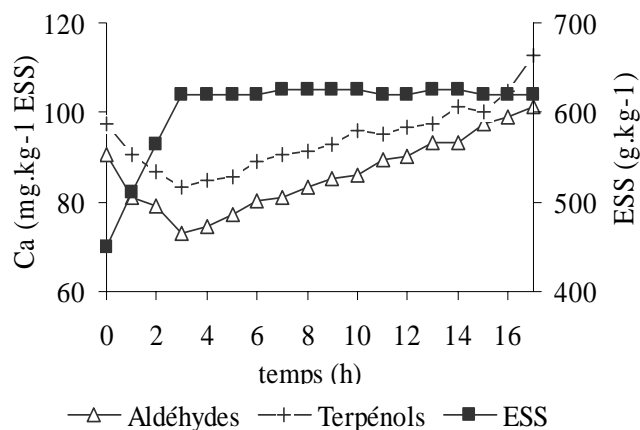
la passion, d'orange, d'ananas, de melon et de camu-camu. Quatre références traitant de ces aspects sont présentées en intégralité dans le recueil joint à ce dossier [3, 5, 14, 16]. Une partie des travaux conduits sur la qualité aromatique des jus a été réalisée en collaboration avec l'USDA (Pr. P. SHAW).

Comme attendu, grâce au principe du procédé et aux faibles températures utilisées ( $< 35^{\circ}\text{C}$ ), le contenu en solutés non-volatils majeurs des jus n'est pas modifié par le traitement (glucides, acides organiques). Les pertes en acide ascorbique, principal composé vitaminique des jus de fruit, sont très faibles ( $< 10\%$ ). La couleur des jus de fruit n'est pas significativement altérée. Ces résultats sont voisins de ceux obtenus en concentrant les jus par osmose inverse. Par contre, ils sont beaucoup plus intéressants par rapport à l'évaporation thermique sous-vide qui conduit à des pertes de vitamine C nettement plus importantes (le plus souvent  $> 60\%$ ) et à un brunissement des jus.

L'impact du procédé sur la qualité aromatique des produits est plus variable. En utilisant une configuration batch avec régénération thermique continue de la saumure et sans précaution particulière, les pertes en composés d'arôme peuvent être très conséquentes (60 à 80 %), en particulier pour les composés les plus volatils (esters). Les résultats confirment que les phénomènes d'adsorption contribuent significativement à ces pertes et qu'ils peuvent être limités par un pré-conditionnement adéquat de l'installation. Il est également possible d'améliorer la qualité aromatique des concentrés en les mélangeant avec une petite fraction de jus frais (cut-back). Après optimisation des conditions de traitement, les pertes en composés d'arôme peuvent être réduites à 30-40 %. La qualité aromatique des concentrés ainsi obtenus est plus proche de celle des jus frais que celle des concentrés par évaporation thermique sous-vide. Néanmoins, l'évaluation sensorielle montre qu'il subsiste une différence significative d'arôme entre les jus reconstitués à partir des concentrés et les jus frais.

Afin d'améliorer la qualité aromatique des concentrés, la stratégie qui consiste à limiter la force motrice aux transferts de composés d'arôme a été testée sur un pilote semi-industriel. Pour ce faire, l'installation existante a été modifiée. La solution technique retenue est basée sur l'utilisation d'un faible volume de saumure dans l'appareil et sur le maintien de sa concentration à saturation en la faisant circuler sur un lit de cristaux de sel. La saumure n'est donc plus régénérée en continu par évaporation thermique comme dans les installations précédemment décrites. Grâce à cette nouvelle configuration, la saumure se charge en composés d'arôme. Le système évolue progressivement vers un état d'équilibre et la force motrice aux transferts de ces composés tend vers une valeur minimale. Les résultats obtenus lors d'essais réalisés en continu sur du jus d'orange clarifié, confirment l'intérêt de ce système pour améliorer la qualité aromatique du concentré [3]. Les concentrations en composés d'arôme dans le jus de fruit chutent significativement dans les premières heures de traitement puis les

vitesse de transferts diminuent. Après plusieurs heures de fonctionnement en continu (alimentation en jus et extraction de concentré en continu), les concentrations en composés d'arôme dans le concentré ramenées à l'ESS tendent vers celles du jus initial (Figure 8). Dans les conditions choisies, les pertes en composés d'arôme sur un concentré à  $600 \text{ g.kg}^{-1}$  d'extrait sec soluble ont pu être réduites à 10 %. Ces résultats sont très encourageants car le concentré final obtenu présente une quasi-similitude de composition avec le jus de fruit initial. Ils doivent néanmoins être confirmés lors de la concentration d'autres jus de fruits.



**Figure 8** : exemple de cinétique de concentration de composés d'arôme (Ca) pendant le traitement de jus d'orange par évaporation osmotique (système sans régénération thermique continue de saumure).

### III.2.4. Développement de nouvelles membranes d'évaporation osmotique

De part leur faible diamètre, les membranes fibres creuses sont mal adaptées pour la concentration des jus de fruits pulpeux : risques importants d'obstruction des fibres lors de la concentration, fortes pertes de charge ce qui limite la vitesse de circulation et donc le flux évaporatoire.

Dans ce contexte, un travail de mise au point de nouvelles membranes industrielles a été initié en 2001 en partenariat avec l'IEM et Pall-Exekia (fabriquant de membranes, Bazet, France). Pour ces membranes, nous nous sommes orientés vers une géométrie tubulaire mieux adaptée au traitement de nos produits (diamètre interne 4 mm) et nous avons choisi un matériau totalement nouveau pour ce type d'application : la céramique. Par rapport aux membranes organiques, ces membranes constituées d'alumine présentent une plus grande résistance mécanique, chimique et thermique. Elles sont donc particulièrement bien adaptées pour une utilisation en environnement industriel (nombreux cycles de nettoyage, stérilisation vapeur, etc.). Leur utilisation en évaporation osmotique nécessite un traitement de surface, soit par greffage chimique (silanes) soit par dépôt d'un film lipidique, pour rendre le matériau hydrophobe et garantir l'intégrité de la barrière gazeuse entre les 2 phases liquides

circulantes.

Les performances de ces nouvelles membranes brevetées en 2002 [58, 59] ont été caractérisées sur un pilote de laboratoire en fonction de leur géométrie (monocanal ou multicanaux), de leur diamètre de pores, des traitements de surface et des conditions opératoires [7]. Ce travail a donné lieu à 2 DEA [D3, D4]. Les densités de flux mesurées sont plus élevées que celles obtenues avec la membrane fibres creuses de référence (environ  $1 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ). Ce résultat doit pouvoir être amélioré en limitant l'épaisseur du support macroporeux sur lequel est apposée la membrane (génération d'une forte résistance au transfert d'eau) et en optimisant les conditions opératoires. Des études complémentaires sont actuellement en cours pour mieux évaluer la résistance des membranes alumine greffées aux divers produits de nettoyage industriels [T6].

### III.2.5. Recherche de solutions extractantes moins corrosives

La solution extractante classiquement utilisée en évaporation osmotique est une solution de  $\text{CaCl}_2$  proche de la saturation (environ  $5,5 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ ). La forte concentration en chlorures de cette saumure la rend très corrosive vis-à-vis des aciers classiquement utilisés dans les équipements industriels (série 300) ce qui peut contribuer à freiner le développement du procédé. Pour faciliter la mise en œuvre de l'évaporation osmotique à un stade industriel, la recherche de solutions extractantes moins corrosives a donc été envisagée.

Une première étude spécifiquement dédiée à ces aspects a été menée en 2004 dans le cadre d'un Master of Science [M8]. Le travail a tout d'abord consisté à sélectionner une dizaine de solutions possédant les qualités requises pour ce type d'application (faible activité de l'eau, faible corrosivité vis-à-vis des aciers inoxydables, faible viscosité, alimentarité, faible coût, etc.). Les propriétés thermodynamiques d'équilibre et de transport de l'eau dans chacune de ces solutions ainsi que leurs propriétés intrinsèques (viscosité, masse volumique, etc.) ont ensuite été caractérisées en fonction de la concentration en soluté et de la température (littérature, calculs ou mesures expérimentales). A partir d'un modèle de transfert simple (résistances en série) et d'essais expérimentaux réalisés avec de l'eau sur un pilote de laboratoire, nous avons montré qu'il était possible d'atteindre des densités de flux évaporatoires au moins équivalentes à celles obtenues avec le  $\text{CaCl}_2$  en utilisant des solutés nettement moins corrosifs. L'étude a notamment permis de mettre en évidence l'intérêt de sels organiques comme les acétates pour cette application. Les résultats obtenus sont en cours de publication et ouvrent de nouvelles perspectives pour le procédé. Néanmoins, une validation dans des conditions industrielles lors de la concentration de produits réels est nécessaire avant de conclure plus avant.



### **III.3.STABILISATION ET CLARIFICATION PAR MICROFILTRATION TANGENTIELLE**

Cette étude a été initiée en 1997 en collaboration avec l'Université Del Valle (Cali, Colombie), le département Génie Industriel Alimentaire de l'ENSIA (Pr. Martine DECLOUX), un transformateur de fruits colombien (Passicol), un équipementier français (TIA, Bollène) et un producteur d'enzymes (Gist Brocades, Seclin). Elle a bénéficié du support financier d'un institut colombien d'appui à la recherche (Colciencias) et d'un Programme Recherche Industrie (MAE). En 2000, les collaborations professionnelles avec la Colombie ont été interrompues suite à la dégradation des conditions de sécurité dans le pays. De nouveaux partenariats institutionnels et privés avec le Costa-Rica et le Brésil ont alors été mis en place. Au total, ces travaux ont fait l'objet de 4 stages ingénieurs, d'une grande partie de la Thèse de Fabrice VAILLANT qui a été réalisée à l'Université del Valle en Colombie [T2] et de 7 Masters of Science réalisés au Costa Rica [M3, M5, M9, M10] et au Brésil [M2, M6, M7].

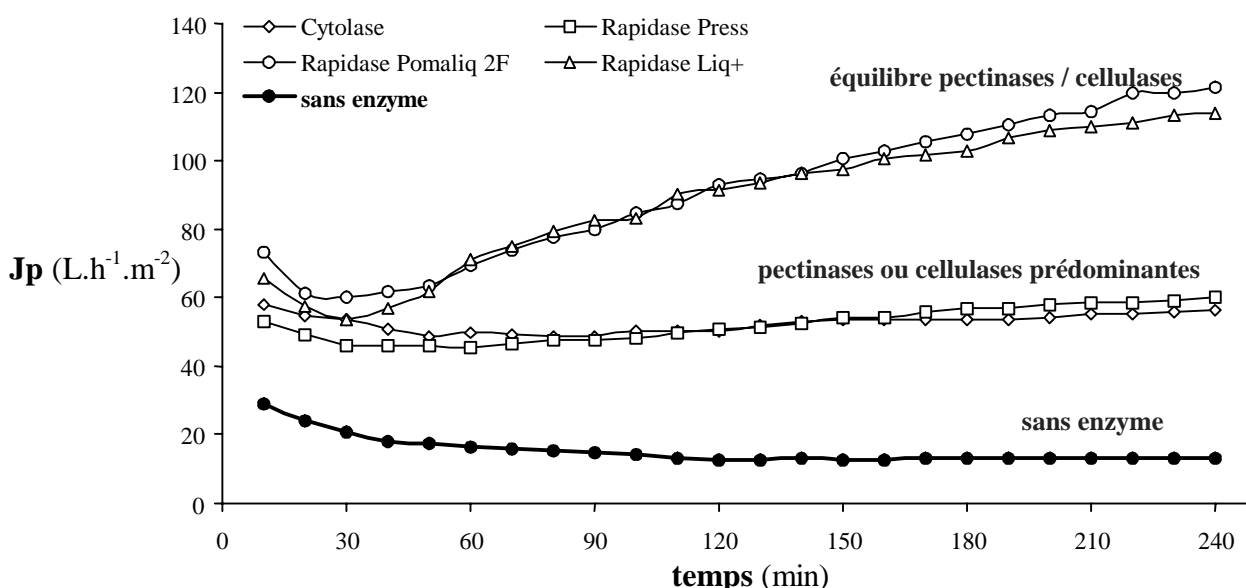
#### **III.3.1.Contexte et intérêt du sujet**

La microfiltration tangentielle (MFT), procédé membranaire continu, offre de nombreux avantages dans le secteur des jus de fruit. Utilisée pour stabiliser les jus à basse température, cette technique garantit une qualité sensorielle et nutritionnelle supérieure à celles des jus pasteurisés thermiquement. Dans le cas plus spécifique des fruits tropicaux thermosensibles, cette technique présente donc un fort potentiel pour la production soit de jus pulpeux de qualité supérieure (séparation du rétentat puis réincorporation après pasteurisation) en meilleure adéquation avec les exigences du marché actuel, soit des jus clarifiés qui sont mieux adaptés à la formulation de certains produits (sodas, cocktails, sorbets, etc.). Cependant la mise en œuvre du procédé se heurte à des performances insuffisantes liées au colmatage rapide des membranes. Face à cette difficulté, le couplage de la MFT avec une liquéfaction enzymatique partielle, s'avère une alternative intéressante pour améliorer les résultats. Peu étudié à ce jour sur les jus de fruits tropicaux, nous avons choisi, en liaison avec nos différents partenaires, d'étudier ce couplage dans une optique d'applications industrielles (optimisation, étude technico-économique).

### III.3.2.Optimisation du couplage traitement enzymatique / microfiltration

La première partie de l'étude a été consacrée à l'optimisation des conditions opératoires sur du jus de fruits de la passion [21]. Ce produit a été choisi pour son importance économique internationale et sa grande fragilité aromatique.

Les premiers essais ont été réalisés en recyclage total avec une membrane céramique de diamètre moyen de pores  $0,2\ \mu\text{m}$ . Après avoir caractérisé leur spectre d'activités, plusieurs préparations enzymatiques commerciales ont été utilisées pour traiter le produit avant filtration. Les préparations les mieux équilibrées en pectinases et cellulases conduisent aux meilleures densités de flux de perméat ( $J_p$ ). Un effet synergique de ces 2 classes d'enzymes sur la dégradation des polysides pariétaux contenus dans la fraction insoluble en est l'explication (Figure 9). A vitesse tangentielle élevée ( $7\ \text{m.s}^{-1}$ ), l'évolution des flux de perméat ( $J_p$ ) au cours du temps avec jus enzymé montre une allure particulière : après la chute classiquement observée durant les premières minutes de l'opération,  $J_p$  augmente considérablement à partir 60 min de filtration. Ce phénomène atypique, est provoqué, à la fois par une diminution de la masse des solides en suspension et une variation de leur composition. L'optimisation conjointe via des plans d'expériences de la pression transmembranaire ( $P_{tm}$ ) et de la dose d'enzyme ( $E$ ) a conduit à choisir une faible  $P_{tm}$  et une  $E$  élevée.

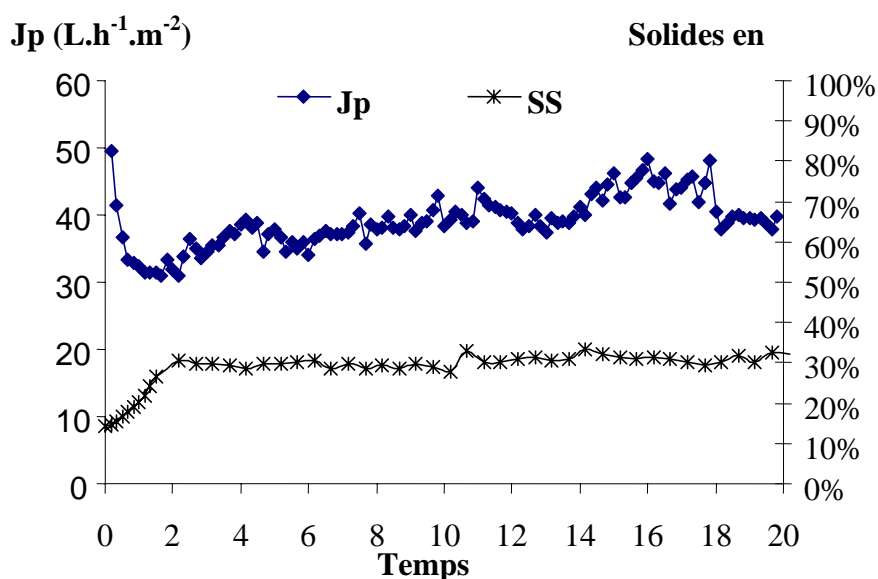


**Figure 9** : exemples de l'impact du profil enzymatique sur les densités de flux de perméat ( $J_p$ ) : jus de fruit de la passion,  $P_{tm} = 2,0\ \text{bar}$ ,  $U = 7\ \text{m.s}^{-1}$ ,  $T = 35\ ^\circ\text{C}$ ,  $\text{FRV} = 1$ .

En concentration, nous avons montré qu'il est difficile d'atteindre un facteur de réduction volumique (FRV) supérieur à 3 d'où de faibles rendements de production en jus clarifié. Cette faible valeur ne peut être envisagée au niveau industriel que si le rétentat est valorisé. L'analyse des



caractéristiques du rétentat au cours de la filtration nous a conduit à définir une stratégie de conduite alternative. Nous avons en effet montré qu'il existe un FRV pour lequel les caractéristiques biochimiques du rétentat sont très similaires à celles du jus frais initial. Ce FRV est atteint lorsque les solides en suspension sont suffisamment concentrés pour compenser leur solubilisation initiale par les enzymes. La microfiltration tangentielle peut alors être conduite jusqu'à ce FRV de consigne et le rétentat, prélevé en continu, est recyclé en amont sur la ligne de production. En appliquant cette stratégie à l'échelle semi-industrielle, il est possible de maintenir  $J_p$  à une valeur de  $40 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  pendant 20 h (Figure 10). Dans ces conditions, nous avons montré que le coût de production du perméat est similaire à celui d'un jus obtenu avec les procédés classiques.



**Figure 10** : suivi de la densité de flux de perméat au cours d'un essai de microfiltration tangentielle en continu : jus de fruit de la passion,  $P_{tm} = 1,5 \text{ bar}$ ,  $U = 7 \text{ m.s}^{-1}$ ,  $T = 35 \text{ °C}$ ,  $\text{FRV} = 3$ .

Cette stratégie a ensuite été validée avec d'autres jus pulpeux tels que le jus de mûre de Castilles, d'agrumes, d'ananas, de naranjille, de banane, de melon et de mangue [3, 4, 15]. Les résultats obtenus montrent une grande dispersion dans les densités de flux de perméat qui ne sont pas corrélées à la teneur en pulpe des jus de fruit ( $35$  à  $200 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ). Par contre, dans la plupart des cas traités, les FRV optimum sont faibles ( $< 5$ ). Afin d'orienter le choix de la préparation enzymatique la mieux appropriée pour le traitement, la caractérisation des polysides qui constituent la fraction insoluble des jus pulpeux est utile comme nous l'avons montré sur le jus de banane [M3].

Compte-tenu du diamètre de pores des membranes utilisées ( $0,1$  ou  $0,2 \text{ }\mu\text{m}$ ), l'opération conduit à une clarification très poussée des jus de fruit (turbidité  $< 1 \text{ UNT}$ ) et à la rétention totales des microorganismes (stérilisation à froid). La composition en sucres simples et en acides organiques n'est pas significativement affectée par le traitement. A condition de prendre quelques précautions pour

limiter les dégradations oxydatives, les pertes en vitamine C peuvent être maintenues inférieures à 10 %. Tous les caroténoïdes, composés hydrophobes qui sont associés à la fraction insolubles, sont totalement retenus par la membrane et se concentrent dans le rétentat. Une partie des composés phénoliques est dégradée probablement par oxydation enzymatique. Enfin, le profil aromatique du produit est modifié par la filtration. En effet, les composés d'arôme les plus apolaires (notamment hydrocarbures terpéniques) sont fortement retenus par la membrane contrairement aux composés oxygénés (alcools, esters, composés carbonylés). En conclusion, les jus clarifiés sont parfaitement limpides, brillants et stériles. Ils présentent le même rapport sucre/acide que le jus pulpeux de départ. Bien que leurs caractéristiques aromatique et vitaminique soient modifiées (perte des composés pro-vitaminiques A), ces jus présentent une qualité intéressante pour être utilisés dans la formulation de divers produits à base de fruits notamment les boissons limpides.

La production de jus pulpeux par réincorporation du rétentat pasteurisé au perméat stérile est une seconde voie qui est actuellement à l'étude. En effet, le traitement thermique n'étant réalisé que sur une fraction du produit initial (rétentat), le produit fini devrait présenter une meilleure qualité par rapport à un jus pulpeux classiquement pasteurisé. Dans ce cas de figure, la quantité de rétentat produite doit être minimisée ce qui implique de microfiltrer les jus à un FRV élevé. Les résultats obtenus montrent que, pour la plupart des jus pulpeux traités, il est difficile de combiner à la fois un FRV important et une densité de flux compatible avec une utilisation industrielle. Un travail d'optimisation plus approfondi s'impose donc pour envisager ce type d'application.

Notons enfin que le procédé est également en cours d'évaluation pour des applications plus spécifiques : stabilisation à froid de l'eau de noix de coco [M10], clarification de jus de fruits amazoniens ou africains à potentiel commercial local comme l'umbu [M7], le pain de singe ou le bissap.

### **III.3.3.Développement d'un bioréacteur enzymatique**

Dans le schéma technologique choisi, la diminution de la quantité d'enzyme à mettre en oeuvre est souhaitable afin de limiter les coûts de production. Pour cela, nous avons choisi d'évaluer l'intérêt de l'utilisation d'un réacteur à enzymes immobilisées directement couplé à l'installation de MFT. La comparaison du comportement cinétique de la pectine-lyase et de l'endo-cellulase immobilisées sur des supports chitine et Nylon, nous a amené à développer un réacteur chargé de chitine [19]. Après immobilisation, les courbes d'activités enzymatiques sont déplacées vers les faibles pH. Ce comportement, est particulièrement intéressant dans le cas d'une application aux jus de fruits acides

(fruit de la passion, agrumes, etc.). Testé avec du jus de fruit de la passion, l'utilisation du bioréacteur associé au pilote de microfiltration montre que les performances de la filtration sont satisfaisantes bien qu'inférieures à celles obtenues lors des essais effectués avec les enzymes libres. Pour les améliorer, d'autres types de supports à base de chitosanes ont été testés [M5, M9]. Les résultats obtenus en terme d'activités enzymatiques sont meilleurs. Néanmoins la tenue mécanique des supports chitosanes actuellement disponibles est insuffisante pour une utilisation en bioréacteur. Un travail de développement en partenariat avec des fournisseurs spécialisés est nécessaire pour résoudre ce problème. Il est également indispensable d'optimiser la conception du bioréacteur avant d'envisager une application industrielle.

### III.4.DESACIDIFICATION PAR ELECTRODIALYSE

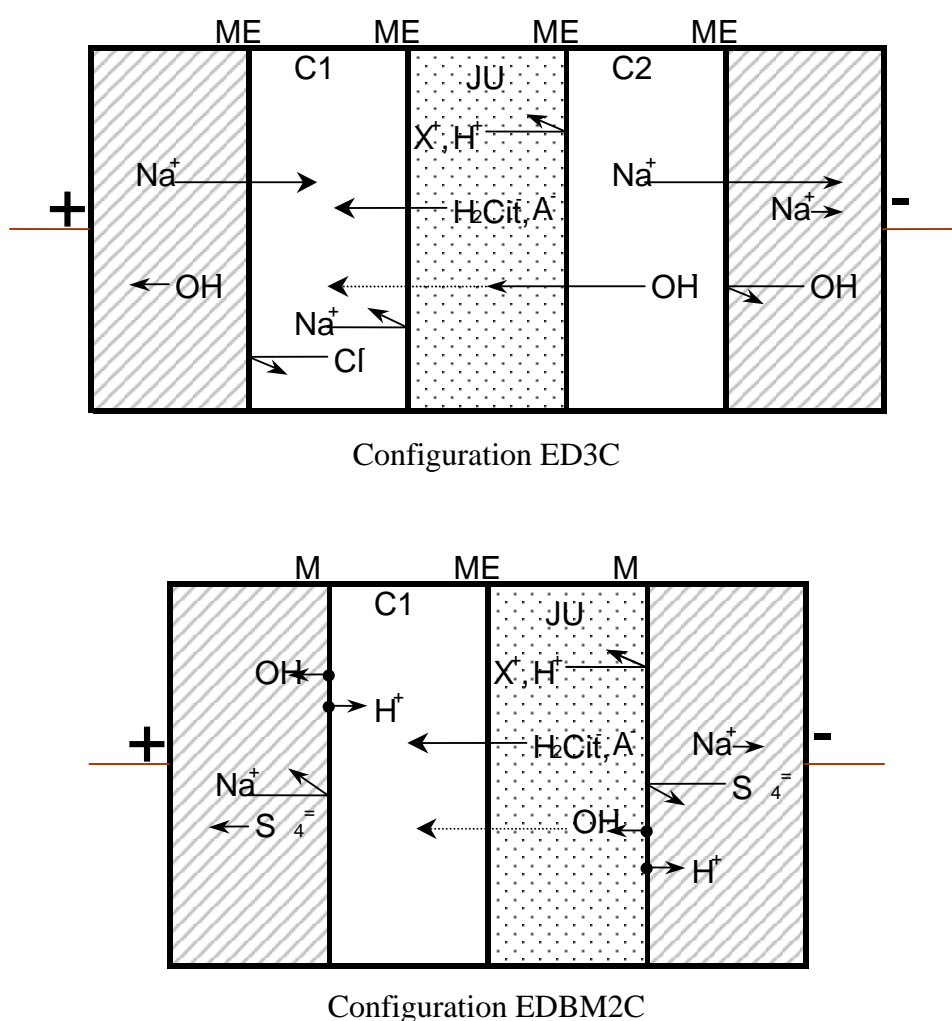
Ce travail initié en 2000, a été réalisé en étroite collaboration avec l'Institut Européen des Membranes (IEM, Montpellier) et l'Ecole Polytechnique Nationale de Quito (EPN, Equateur). Il a fait l'objet du Master of Science [M1] et de la Thèse de Doctorat d'Edwin VERA [T5], enseignant à l'EPN. Les travaux de Thèse ont été appuyés par des financements d'origines diverses (IFS et IPICS Suède, FUNDACYT Equateur, Ambassade de France à Quito) et co-encadrés avec Pr. G. POURCELLY, Pr. F. PERSIN, J. SANDEAUX (IEM) et J. RUALES (EPN). Ce projet s'intègre dans le cadre de la valorisation de fruits tropicaux équatoriens qui présentent un fort potentiel commercial soit sur le marché national, soit sur les marchés d'exportation. Il a été complété en 2004 par un travail de développement sous contrat industriel (résultats non-présentés ci-dessous).

#### III.4.1.Contexte et intérêt du sujet

La forte acidité de certains jus de fruits tropicaux ( $\text{pH} \leq 3$ ) limite leur utilisation pour la formulation de diverses préparations notamment les boissons. Par exemple, ces jus de fruits doivent être dilués avec d'autres ingrédients avant consommation ce qui réduit la qualité aromatique du produit fini ; ils sont difficilement utilisables en l'état pour l'aromatisation de produits laitiers car ils peuvent conduire à la déstabilisation des caséines. Pour élargir la gamme d'application de ces jus de fruits acides et pour développer de nouveaux produits, il est nécessaire d'envisager de les désacidifier pour faire remonter leur pH à au moins 4 sans en altérer la qualité aromatique. Cette désacidification pourrait également être utile pour la standardisation de l'acidité des jus de fruit.

Les diverses méthodes classiques pour éliminer une partie des acides organiques présents dans les jus de fruit ont été évaluées [8, 10, 11]. Ce travail mené sur du jus de fruit de la passion clarifié a montré que la neutralisation par ajout de base forte modifie de façon rédhibitoire les qualités sensorielles du jus. La précipitation des ions carboxylates sous forme de sels de calcium (addition de  $\text{CaCO}_3$  ou de  $\text{Ca(OH)}_2$ ) conduit à des jus désacidifiés de qualité satisfaisante. Néanmoins, elle est délicate à mettre en œuvre (contrôle précis du pH, problème de sursaturation), pose des problèmes de législation et implique l'addition d'un produit chimique dans le jus ce qui est peu favorable en terme de marketing. Bien que les résultats varient significativement d'une résine à l'autre, la désacidification avec des résines échangeuses d'anions (faibles) est performante. Par contre, pour toutes les résines testées, les caractéristiques sensorielles du jus désacidifié sont significativement modifiées (couleur, flaveur). La désacidification s'accompagne en effet de rétentions parasites probablement par adsorption sur le support des résines. La production des effluents de régénération est aussi un point

faible de cette technique. Dans ce contexte, l'électrodialyse, procédé électromembranaire déjà largement appliqué en agro-alimentaire (deminéralisation du lactosérum, stabilisation tartrique du vin), représente une alternative intéressante. Cette technique permet en effet de désacidifier le jus sans y introduire de produits chimiques, ne génère pas de grandes quantités d'effluents et peut être utilisée en continu. Pour évaluer l'intérêt du procédé, 3 configurations d'électrodialyse avec membranes homopolaires ou bipolaires ont été proposées. Nous avons ainsi montré que l'électrodialyse conventionnelle à 2 compartiments (ED2C) ne peut être utilisée pour réaliser l'opération. Par contre une configuration à 3 compartiments avec membranes homopolaires (ED3C) ou à 2 compartiments avec membrane bipolaire (EDMB2C) permet de désacidifier efficacement le jus de fruit de la passion sans en altérer significativement les qualités sensorielles (Figure 11). Toutefois, l'électrodialyse est un procédé *a priori* plus onéreux que les autres techniques. L'optimisation du procédé est donc essentielle pour envisager toute application industrielle. Une étude plus approfondie a ainsi été entreprise dans ce sens.



**Figure 11** : représentation schématique des 2 principales configurations d'électrodialyse utilisées pour la désacidification des jus de fruit (MEA, MEC et MB : membrane échangeuse d'anions, de cations et membrane bipolaire).

### III.4.2.Principaux résultats obtenus et perspectives

Le procédé d'électrodialyse a été étudié pour la désacidification de 4 jus de fruit acides ( $\text{pH} \approx 3$ ), pulpeux ou préclarifiés par microfiltration tangentielle : fruit de la passion, mûre de Castille, naranjille et araza. En utilisant les 2 configurations d'électrodialyse ED3C (membranes homopolaires) et EDMB2C (membrane bipolaire), ce travail a principalement consisté à rechercher les conditions optimales de traitement (débits de circulation, densité de courant, température) en intégrant à la fois les performances du procédé (vitesse de désacidification, rendement faradique et consommation énergétique) et son impact sur la qualité du produit fini. L'étude a été menée sur deux installations : un pilote de laboratoire ( $20 \text{ cm}^2$ , 1 cellule unitaire) et un pilote pré-industriel ( $200 \text{ cm}^2$ , 7 cellules unitaires).

Pour la plupart des jus de fruits étudiés, il est nécessaire d'éliminer environ 70 % des acides organiques (acides citrique et malique) pour atteindre un pH de 4. Le traitement s'accompagne d'autres modifications du produit : perte de 90 % des anions inorganiques initialement présents et diminution sensible de l'intensité de l'odeur sauf pour le jus de fruit de la passion. Par contre, la composition en glucides, en cations et la couleur des jus ne sont pas significativement affectées par le traitement (excepté pour le jus la mûre qui contient des anthocyanes). Des analyses sensorielles réalisées sur divers nectars n'ont pas mis en évidence d'amélioration significative de la qualité organoleptique lorsque les jus désacidifiés sont utilisés dans la formulation. Avant de conclure, une étude plus approfondie est néanmoins indispensable car il est difficile de séparer les perceptions de l'acidité, de la saveur sucré, de l'amertume, de l'astringence et de l'arôme lors de l'évaluation sensorielle du produit. L'évaluation sensorielle doit également être complétée par des mesures quantitatives de composés d'arôme.

Les conditions opératoires influencent significativement les performances du procédé. Logiquement, l'élévation de la température améliore les performances de la désacidification. L'augmentation de la densité de courant augmente la vitesse de désacidification mais également la consommation énergétique. Enfin, dans les conditions de l'étude (écoulement en régime laminaire), les transferts d'ions sont indépendants du débit de circulation. Un phénomène de colmatage de la membrane échangeuse d'anions située côté anode, a été mis en évidence notamment lors du traitement du jus de mûre. Ce colmatage est favorisé lorsque la densité de courant est élevée et le débit de circulation faible. Il doit impérativement être pris en compte lors de l'optimisation des conditions opératoires car il contribue à diminuer les performances du procédé. L'amélioration de l'efficacité du

procédé passe nécessairement par une meilleure compréhension de ce phénomène. La mise en œuvre de l'électrodialyse par courant pulsé pour limiter le colmatage pourrait être envisagée. En effet, ce procédé s'est montré efficace lors de la désacidification du jus de mûre.

En comparant les résultats obtenus avec les 2 configurations testées (membranes homopolaires à 3 compartiments ED3C, membranes bipolaires à 2 compartiments EDMB2C), ED3C conduit à des vitesses de désacidification plus élevées avec un meilleur rendement faradique et une consommation énergétique plus faible [9]. Néanmoins, EDMB2C permet de récupérer les acides organiques extraits du jus et ne nécessite pas de consommation de soude ce qui représentent des avantages considérables par rapport à ED3C. L'amélioration des caractéristiques des membranes utilisées, notamment échangeuses d'anions, en terme de permselectivité (limitation des fuites protons) et de résistance électrique devrait permettre d'augmenter significativement l'efficacité de la séparation.

Si l'obtention d'un jus clarifié désacidifié par électrodialyse est facilement envisageable, le traitement d'un jus pulpeux pose davantage de problèmes : phénomènes de colmatage plus prononcés, viscosité élevée du produit, accumulation de pulpe dans le compartiment jus. Pour le traitement de ce type de jus, la mise au point d'électrodialyseurs spécifiquement adaptés doit être envisagée.

Afin de mieux comprendre les phénomènes de transfert mis en jeu et de disposer d'un outil prévisionnel, le dernier volet de l'étude a été consacré à la modélisation. Nous avons ainsi montré que les transferts d'anions organiques observés lors du traitement d'un jus de fruit sont identiques à ceux observés lors de la désacidification d'une solution modèle composée d'acide citrique et de potasse (même acidité titrable et même pH). Cette étude a également montré qu'en l'absence de colmatage, il est possible de prédire le comportement d'un jus de fruit en pilote pré-industriel, à partir des résultats de l'électrodialyse sur cellule de laboratoire. Ces résultats ouvrent des perspectives intéressantes pour simplifier les procédures d'optimisation du procédé.

### III.5. AUTRES PROJETS DE RECHERCHE MENES

Mes activités de recherche essentiellement tournées vers l'étude des techniques membranaires appliquées aux jus de fruits ont été complétées par d'autres travaux dans le cadre de projets plus ponctuels :

- **Concentration d'eaux aromatiques de fruits et de légumes obtenues par flash-détente** (1996) - Projet CRITT en partenariat avec INRA et un industriels (France) : tests comparatifs de différentes techniques de concentration.
- **Evaluation de l'intérêt de la pitahaya rouge (*Hylocereus Spp.*) comme source de colorant alimentaire** (1996) - Contrat industriel (France/Nicaragua) : extraction des bétalaïnes, concentration des extraits, étude de leur stabilité - 1 stage ingénieur [31].
- **Etude de méthodes non-destructives pour l'évaluation de la qualité des fruits tropicaux** (1997-2003) - Collaboration CEMAGREF : technique acoustique sur mangue et transmission de lumière sur ananas - 1 stage Master professionnel et 1 stage ingénieur [32, 41].
- **Conservation en frais du longane (*Euphoria longan*) et intérêt de la fumigation au SO<sub>2</sub>** (1998-2000) - Projet Université de Can Tho (Vietnam) : étude de l'effet des conditions de stockage et de la fumigation au SO<sub>2</sub> sur la qualité des fruits, optimisation des techniques de conservation par couplage réfrigération/fumigation/emballage - 1 Master of Science [m1].
- **Potentialités technologiques de la coronille (*Psidium friedrichsthalianum*)** (1999-2000) - Projet CIRAD Réunion: caractérisation du fruit et étude de quelques voies de valorisation - 2 stages ingénieurs.
- **Valorisation de la pomme cajou par déshydratation osmotique** (1999-2000) - Projet EMBRAPA (Brésil) avec partenariat industriel (France) : mise au point de fruits à humidité intermédiaire pour la formulation de produits lactés - 1 Master of Science [m3, 36].
- **Etude de divers enrobages pour la conservation en frais des mangues** (1999-2000) - Collaboration SOFRI (Vietnam) : mise en œuvre et comparaison de divers enrobages sur la durée de conservation des fruits - 1 Master of Science [m4].
- **Développement de fruits et légumes déshydratés pour la formulation d'achards en vue d'une production industrielle** (1999 - 2001) – Contrat industriel (Maurice) : optimisation des conditions opératoires en intégrant la qualité des produits et les coûts de production - 1 Master of Science [m5].
- **Caractérisation et valorisation du babaco (*Carica pentagona*)** (2000-2003) - Collaboration EPN (Equateur) : étude des caractéristiques aromatiques et enzymatiques du fruit, aptitude à la transformation - 1 Master of Science [m7, 13, 33].



- **Adaptation du procédé de friture pour la production de chips de fruits pauvres en amidon** (2002-2004) - Collaboration UCR-CITA avec partenariat industriel (Costa Rica) : recherche de prétraitement et optimisation des conditions opératoires pour préserver aux mieux les caractéristiques sensorielles des fruits frais dans les chips - 1 Master of Science [m8].
- **Intérêt du système lactoperoxydase pour la conservation en frais de fruits tropicaux** (2002-2004) – Projet CIRAD FLHOR et AMIS avec partenariat industriel (France) : étude des effets de cet anti-microbien naturel extrait du lait sur diverses souches pathogènes (*in vitro* et *in vivo*) responsables d'altérations de fruits tropicaux au stockage – 2 Masters of Science [m6, m11, 1, 2].
- **Evaluation de l'intérêt de l'extraction de caroténoïdes à partir de drêches de tomates par CO<sub>2</sub> supercritique** (2003) – Collaboration CEA : impact des prétraitements sur les rendements d'extraction, comparaison de la qualité des extraits avec l'extraction classique par solvant – 1 Masters of Science [m9].
- **Obtention d'un pur jus de goyave par liquéfaction enzymatique partielle** (2003-2005) – Projet CITA (Costa Rica) avec partenariat industriel (Martinique) : caractérisation des polyosides pariétaux du fruit, optimisation des conditions de traitement enzymatique, impact sur la qualité du produit, évaluation de l'immobilisation sur support chitosane en vue de l'utilisation d'un bio-réacteur – 1 stage ingénieur et 1 Master of Science [M9].
- **Caractérisation et valorisation du fruit du baobab (*Adansonia digitata*)** (2004-2006) – Projet AUF avec Ecole Supérieure Polytechnique (Sénégal) : composition du pain de singe, évaluation du potentiel technologique du fruit, étude de procédés de stabilisation du jus de fruit – 2 stages ingénieurs.

## **IV. CONCLUSION ET PERSPECTIVES**

A mon affectation comme chercheur associé dans l'équipe Technologie et Chimie du CIRAD/FLHOR en 1995, mes activités de recherche se sont immédiatement focalisées sur l'étude de l'application des technologies membranaires aux jus de fruits tropicaux. Dans cette équipe, j'ai eu ainsi la charge de démarrer les programmes de recherche portant sur l'évaporation osmotique (1995) puis sur l'électrodialyse (2001) et de développer celui portant sur la microfiltration tangentielle. Les compétences que j'avais acquises antérieurement, notamment en Thèse, m'ont permis de m'investir rapidement dans ces thématiques.

Dans tous les cas, les études menées ont fait l'objet de collaborations avec d'autres instituts de recherche en France et à l'étranger. Au niveau national, ce travail en réseau a été, à mon sens, extrêmement enrichissant en terme de complémentarités de compétences, d'échanges d'expériences et de confrontations d'idées. Les partenariats internationaux qui ont été mis en place de façon pérenne ont également joué un rôle essentiel. Ils ont permis de s'appuyer sur des relais locaux en zone tropicale possédant une connaissance fine du tissu industriel régional, des spécificités des matières premières transformées et des contraintes spécifiques de l'environnement cible.

L'ensemble des travaux menés s'appuie essentiellement sur des Thèses de Doctorat. Ainsi, 5 Thèses dont j'ai assuré une partie de l'encadrement, ont été soutenues sur la thématique jus de fruit / procédés membranaires. Deux d'entre elles portent sur la compréhension des phénomènes mis en jeu en évaporation osmotique, 2 autres à caractère plus industriel, portent sur l'application des procédés d'évaporation osmotique et de microfiltration tangentielle et enfin, la dernière porte sur l'électrodialyse. Ces études ont été complétées par des Masters of Science (11), des stages post-doctoraux (5) et des stages ingénieurs (10). En terme de production scientifique, les travaux ont donné lieu à une vingtaine d'articles dans des revues scientifiques internationales à comité de lecture et à autant de communications lors de congrès internationaux.

En parallèle des études qui portent sur les procédés membranaires, j'ai également participé à d'autres activités plus ponctuelles traitant de divers sujets relatifs à la valorisation des fruits tropicaux (le plus souvent réalisées dans le cadre de contrats avec des industriels transformateurs de fruits ou des équipementiers). Un bilan global des encadrements auxquels j'ai participé et de la production scientifique à laquelle je suis associé est proposé en Annexe 5 et Annexe 6.

En guise de conclusion sur l'ensemble des travaux menés durant ces 10 années de recherche, je propose tout d'abord un bilan par procédé en y présentant les orientations que nous souhaitons développer pour chaque application. Dans un cadre élargi, je mentionne ensuite les principales perspectives qui sont envisagées à plus long terme.

Dès 1995, nous avons étudié l'évaporation osmotique (EO), procédé alors prometteur pour concentrer les jus de fruit sans en altérer la qualité. Initialement le procédé était peu connu et mal caractérisé. Face au manque de données concernant le procédé, nous avons choisi d'aborder le problème en développant en parallèle deux approches complémentaires, l'une plus fondamentale et l'autre plus appliquée.

La première approche s'est focalisée sur l'étude des transferts de matière, eau et composés d'arôme. Son principal objectif était de mieux comprendre les phénomènes qui régissent les transferts de matière en EO et d'identifier les facteurs prépondérants. Les travaux réalisés sur les transferts d'eau ont montré qu'il est possible d'atteindre des densités de flux beaucoup plus élevées que celles présentées dans la littérature. Les conditions opératoires ont une influence considérable sur les flux d'eau. La concentration de la solution extractante joue, à ce niveau, un rôle déterminant via la force motrice. La modélisation des transferts a mis en évidence que, dans la plupart des cas traités, la résistance au transfert d'eau se localise principalement dans la membrane. Le choix de la membrane est donc essentiel en terme de performances. L'étude portant sur les composés d'arôme a conduit à mesurer pour la première fois des cinétiques de transfert pour ces composés. Les pertes en composés d'arôme générées par l'EO sont beaucoup plus faibles qu'en évaporation thermique classique. Dans des conditions de traitement standard, elles peuvent être réduites en choisissant les conditions opératoires adéquates. Toutefois, grâce aux modèles de transfert développés, nous avons prouvé qu'il est difficile d'obtenir à la fois une sélectivité de séparation eau/composés d'arôme et un flux d'eau élevés en jouant sur les seuls coefficients de transfert via les conditions opératoires. Afin de réduire les pertes en composés d'arôme sans altérer les performances de la concentration, il est plus judicieux de chercher à minimiser la force motrice des transferts de composés d'arôme en adaptant le mode de conduite de l'opération (pas de régénération thermique de la saumure en continu). Ces résultats correspondent à une avancée significative dans la connaissance du procédé. Ils représentent une base essentielle pour envisager l'application de l'EO à la concentration des jus de fruit.

La seconde approche avait davantage pour objectif d'évaluer le procédé d'évaporation osmotique dans une perspective d'utilisation industrielle. Les travaux entrepris sur des installations semi-industrielles montrent que le procédé d'EO est effectivement utilisable pour la concentration de jus de

fruits : l'extrait sec soluble qui peut être atteint est compatible avec les exigences du marché ( $600 \text{ g.kg}^{-1}$ ) ; le procédé peut fonctionner en continu pendant de longues périodes sans diminution de performances. Dans tous les cas, la qualité des concentrés obtenus est supérieure à celle des concentrés thermiques standard (évaporation sous-vide) aussi bien d'un point de vue nutritionnel que sensoriel. Pour améliorer la qualité aromatique des concentrés, la stratégie consistant à minimiser la force motrice du transfert des composés d'arôme a été validée à ce niveau. Nous avons ainsi montré qu'il est possible d'obtenir un concentré très proche du jus de fruit initial. Ce travail démontre donc clairement que l'évaporation osmotique est une alternative intéressante pour la concentration de jus de fruits tropicaux qui sont particulièrement thermosensibles. Néanmoins, pour une utilisation industrielle dans le domaine des jus de fruit, les densités de flux évaporatoire mériteraient d'être améliorées.

Dans l'état actuel du travail, il est clair que les efforts de recherche doivent maintenant porter sur la membrane proprement dite. En effet, l'amélioration des densités de flux d'eau passe nécessairement par l'utilisation d'une membrane industrielle qui présente un rapport  $\varepsilon/\delta\chi$  plus élevé. De telles membranes existent mais elles sont, pour l'instant, réservées à un usage en laboratoire. Dans un premier temps, nous avons pour objectif de tester en conditions pré-industrielles de nouvelles membranes déjà commercialisées pour d'autres types d'applications. Nous choisirons à ce niveau une géométrie tubulaire mieux adaptée pour le traitement des jus de fruits pulpeux. En partenariat avec des équipementiers, il s'agira principalement d'évaluer des membranes existantes en terme de rapport performances/coûts sur une installation pilote polyvalente de plusieurs  $\text{m}^2$ . Dans un second temps, il est envisagé de développer de nouvelles membranes (organiques ou minérales) en collaboration avec des fabricants spécialisés. L'utilisation de modèles de transfert permettra d'orienter les choix de structure, notamment dans le cas des membranes asymétriques.

Le second aspect qu'il est important de considérer pour une future application de l'évaporation osmotique, est la nature et la gestion de la solution extractante. Des résultats préliminaires montrent qu'il est possible d'utiliser des solutés moins corrosifs que les chlorures tout en maintenant des performances comparables au  $\text{CaCl}_2$  (agent dépresseur de l' $a_w$  de référence). Une étude plus approfondie sera menée sur le sujet : recherche plus exhaustive de solutés seuls ou en association (notamment phosphates), caractérisation (propriétés de transport et d'équilibre), stabilité, etc. Un des objectifs de ce travail sera de développer des modèles permettant de prévoir les densités de flux d'eau en fonction des caractéristiques de la solution extractante et des conditions opératoires. Afin de limiter l'apport d'intrants lors de l'opération, la régénération de la solution extractante est indispensable. Elle est actuellement réalisée par évaporation thermique à pression atmosphérique ce qui génère des coûts

de fonctionnement importants. Il est envisagé d'étudier des solutions alternatives moins onéreuses comme l'évaporation naturelle en couche mince.

Enfin, lors de la concentration de jus de fruit en continu, une diminution significative de la charge microbienne des produits a été mise en évidence. Ce phénomène est probablement lié au choc osmotique subi par les microorganismes lors de l'introduction du jus dans la boucle de concentration : l'extrait sec soluble passe alors brutalement de 100-150 g.kg<sup>-1</sup> à 400-600 g.kg<sup>-1</sup>. Afin de vérifier et de caractériser cet effet « pasteurisateur », une étude spécifique a été initiée sur ce thème en collaboration avec une équipe de microbiologistes (UM2). Selon les résultats obtenus, l'objectif sera de proposer des stratégies de conduite qui permettent de mettre au mieux à profil cet effet.

En couplant un pré-traitement de liquéfaction enzymatique à la microfiltration tangentielle (MFT) et en adoptant une stratégie de conduite adaptée, l'opération permet de produire des jus de fruit tropicaux clarifiés et stabilisés microbiologiquement à froid à partir de produit très pulpeux (teneur en solides > 10 %). Ces nouveaux produits sont directement utilisables pour la formulation de boissons. Dans ce cas, les faibles rendements de production obtenus (FRV < 5 soit un rendement inférieur à 80 %) peuvent être compensés par le recyclage du rétentat sur la ligne de production. Par contre, ces rendements sont insuffisants pour envisager la production de jus pulpeux par réincorporation du rétentat pasteurisé au perméat stérile. Pour ce second type de produits, un travail approfondi doit être entrepris pour améliorer les densités de flux aux FRV élevés. Ce problème sera abordé selon 2 axes : 1) optimisation du traitement enzymatique en sélectionnant notamment des spectres d'activités en meilleure adéquation avec la nature des polyosides pariétaux de chaque fruit, 2) étude visant à mieux comprendre les phénomènes qui régissent le colmatage des membranes (nature des composés colmatants et mécanismes de colmatage). Enfin, la démarche qui consiste à utiliser des enzymes fixées en bioréacteur ouvre des perspectives intéressantes en limitant les coûts de traitement. En vue d'une application, il est prévu de compléter les travaux réalisés par une étude portant sur 1) l'amélioration des activités immobilisées et de leurs stabilités dans le temps (nature support et optimisation de la procédure d'immobilisation), 2) la recherche de la géométrie du support la mieux adaptée pour la conception d'un bioréacteur à vocation industrielle.

Pour la désacidification de jus de fruit, l'intérêt de l'électrodialyse (ED) par rapport aux autres techniques disponibles a été démontré. La configuration avec membranes homopolaires est la plus efficace en terme de rendement énergétique. Celle avec membrane bipolaire présente l'avantage de ne pas consommer de soude et de permettre la récupération des acides organiques extraits. Afin d'améliorer l'efficacité de l'opération, divers travaux complémentaires sont envisagés. Pour la

configuration homopolaire, une étude spécifiquement dédiée à l'utilisation de courants pulsés afin de limiter les phénomènes de colmatage est prévue. Pour la configuration bipolaire, il s'agira plutôt de sélectionner une membrane échangeuse d'anions moins perméable aux protons. Notons que cette dernière configuration ouvre des perspectives intéressantes pour l'extraction d'acides organiques naturels d'origine végétale (acides citrique et malique) ou microbienne (acide lactique).

Pour la suite de mes travaux, d'autres études sont également en perspectives à plus long terme. En ce qui concerne les applications de stabilisation et de concentration, la première finalité des travaux entrepris est de développer des procédés préservant mieux le potentiel qualité de la matière première. Durant ces 10 années de travail, l'impact des traitements sur la composition des produits a été évalué. Néanmoins, il nous paraît important de mieux caractériser les produits obtenus en terme de qualité nutritionnelle. Cet aspect est en effet fondamental pour les acteurs économiques de la filière jus de fruit. Un travail spécifique, à l'interface procédé/qualité sera développé dans ce sens en étroite partenariat avec des équipes spécialisées dans la nutrition. Il s'agira de quantifier l'impact des procédés proposés sur les teneurs et la biodisponibilité des principaux microconstituants d'intérêt nutritionnel naturellement présents dans les jus de fruits (composés antioxydants). Ces caractéristiques seront ensuite comparées à celles de jus de fruits traités en utilisant les techniques conventionnelles. Ce travail nous permettra d'approfondir une démarche de type « reverse engineering » visant à adapter le procédé de transformation en fonction du cahier des charges du produit fini.

L'étude de procédés membranaires couplés a déjà été abordée au cours de mon travail : couplage MFT/EO pour la production de jus clarifiés concentrés, couplage MFT/ED pour la production de jus clarifiés désacidifiés. L'étude d'autres couplages est envisagée, soit de plusieurs techniques membranaires entre elles, soit en association avec d'autres procédés. Selon le cas, l'objectif est d'améliorer les performances globales des opérations déjà citées (concentration, stabilisation) ou de développer de nouvelles applications :

- 1- Concentration à froid de jus de fruit par couplage de l'osmose inverse et de l'évaporation osmotique. Dans ce cas, l'OI est utilisée pour pré-concentrer le produit avec des densités de flux élevées et l'EO permet d'atteindre la teneur en extrait sec soluble requise par le marché.
- 2- Stabilisation à froid des jus de fruit par couplage de traitements physiques de stabilisation (membranes, traitement CO<sub>2</sub> sous pression, champs électriques pulsés, ultra-sons).
- 3- Fractionnement/extraction de composés fonctionnels à partir de jus de fruit, ou plus généralement d'extraits végétaux tropicaux, par couplage de plusieurs techniques membranaires (procédés baromembranaires et électromembranaires) : polyosides spécifiques, composés phénoliques, caroténoïdes, acides organiques, acides aminés spécifiques, etc.

Je terminerai cette synthèse en apportant quelques appréciations personnelles sur mes activités de recherche.

Tout d'abord, il me semble important de noter que mes travaux de recherche m'ont été extrêmement utiles pour mes activités d'enseignements. Associés aux diverses missions que j'ai eu l'occasion de réaliser sur le terrain, ils m'ont permis d'acquérir une certaine expertise dans le domaine des fruits tropicaux et de leur transformation. Cette expertise est largement mise à profit pour la conception de mes cours et pour les encadrements d'étudiants qui effectuent des stages dans ce secteur.

Tous les travaux auxquels j'ai eu l'occasion de participer ont été mis en place en réponse à des demandes concrètes émanant du monde industriel. Cet aspect me paraît être en bonne cohérence à la fois avec la vocation de mon institution de rattachement, l'ENSIA, et le mandat de l'organisme qui m'accueille pour mes travaux de recherche, le CIRAD.

Dès mon recrutement en 1995, j'ai bénéficié de conditions que j'estime favorables pour le développement de mes activités de recherche : démarrage immédiat d'une Thèse en collaboration avec des partenaires universitaires montpelliérains, intégration dans une équipe dynamique qui a su me faire confiance, me faire bénéficier de son expertise dans le domaine de la transformation des fruits tropicaux et de son réseau de partenaires internationaux, mise en place rapide de collaborations en interne sur ma thématique de recherche. Au sein du CIRAD, mon affectation dans le département FLHOR qui intègre l'ensemble de la filière fruits a été pour moi très constructive. Les divers échanges avec les chercheurs de ce département m'ont en effet permis de mieux appréhender le contexte général dans lequel s'inscrivent mes activités de recherche.

En terme de partenariat institutionnel, je tiens également à mentionner la grande richesse des échanges scientifiques avec mes collègues nationaux et internationaux. Plus particulièrement au niveau national, les collaborations proximales qui ont été établies avec l'Institut Européen des Membranes et le département GIA de l'ENSIA ont été, pour moi, tout à fait essentielles. Pour la continuité de mon travail, je pense que cette stratégie d'alliance est indispensable. Je souhaite que les collaborations en cours soient renforcées et qu'elles puissent être élargies vers d'autres équipes.



## **ANNEXES**

- Annexe 1 : RECAPITULATIF DES ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT
- Annexe 2 : MISSIONS A L'ETRANGER ET OUTRE-MER
- Annexe 3 : PARTICIPATION A DES JURYS
- Annexe 4 : PUBLICATIONS, COMMUNICATIONS ET AUTRES DOCUMENTS
- Annexe 5 : ENCADREMENT DE LA RECHERCHE
- Annexe 6 : BILAN DE LA PRODUCTION SCIENTIFIQUE ET DES ENCADREMENTS

## Annexe 1 : RECAPITULATIF DES ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT

Année	Type	ENSIA-SIARC		Extérieur <sup>2</sup>	Total par type	TOTAL (h TD) <sup>4</sup>
		Formation initiale	Formations continues <sup>3</sup>			
95/96	Cours	5	14	2	21	233,5
	TD	24			24	
	TP	124	8		132	
	Autres <sup>5</sup>	60	30		90	
96/97	Cours	7	19	2	28	291,0
	TD	21	8		29	
	TP	168	12		180	
	Autres	70	30		100	
97/98	Cours	8	28	6	42	310,3
	TD	31	2		33	
	TP	179			179	
	Autres	80	15		95	
98/99	Cours	7	19	4	30	325,3
	TD	43	17		60	
	TP	179			179	
	Autres	86	15		101	
99/00	Cours	8		2	10	236,3
	TD	41			41	
	TP	104			104	
	Autres	51	60		111	
00/01	Cours	11		4	15	236,2
	TD	24			24	
	TP	160			160	
	Autres	53	30		83	
01/02	Cours	26		2	28	287,0
	TD	26			26	
	TP	168			168	
	Autres	47	60		107	
02/03	Cours	22	15 <sup>6</sup>	2	38	297,0
	TD	24			24	
	TP	150			150	
	Autres	41	75		116	
03/04	Cours	35	6		41	305,2
	TD	24			24	
	TP	169			169	
	Autres	47	60		107	
04/05	Cours	34	6	10	50	277,3
	TD	24	3		27	
	TP	164			164	
	Autres	36	30		66	

<sup>2</sup> ISAA Paris, Polytech Montpellier, ESA Purpan, Agro.M., ESP Dakar (formations ingénieur dernière année).

<sup>3</sup> Formation de formateurs, enseignements spécifiques Masters (France et Asie), formation ISTOM.

<sup>4</sup> 1 h cours = 1,5 h TD et 1 h TP = 0,67 h TD.

<sup>5</sup> Autres : autres activités pédagogiques (encadrement de stages, coordination modules enseignement) exprimées en h équivalent TD (grille de conversion ENSIA-SIARC).

<sup>6</sup> en anglais.

## Annexe 2 : MISSIONS A L'ETRANGER ET OUTRE-MER

- 12/1995 **Université d'Ijuí - RS Brésil** (10 j) : analyses des besoins de l'Université en formation agro-alimentaire et propositions de collaborations avec l'ENSIA.
- 01/1996 et 05/1996 **Office de la Formation Professionnelle et de la Promotion du Travail – Casablanca / Maroc** (2 x 7 j) : expertise des besoins et de l'offre en formation professionnelle agro-alimentaire du pays et proposition d'un outil de formation adapté à la demande.
- 07/1996 **Ile de la Réunion, Ile Maurice** (7 j) : encadrement de 3 étudiants ENSIA/SIARC en stages ingénieur, rencontre des partenaires industriels et de l'équipe CIRAD-Réunion, visites de 4 entreprises (notamment 2 sucreries de canne).
- 03/1997 **Syndicat des Industries Alimentaires Libanaises et Ministère Libanais de l'Enseignement Technique et Professionnel - Beyrouth / Liban** (10 j) : expertise des besoins et de l'offre en formation professionnelle agro-alimentaire du pays et proposition d'un outil de formation adapté à la demande.
- 10/1997 **Université del Valle – Cali / Colombie** (8 j) : appui scientifique et technique à l'équipe CIRAD sur la stabilisation et la concentration de jus de fruit de la passion.
- 12/1997 **Instituts de recherche sur les fruits tropicaux - Ho Chi Minh Ville / Vietnam** (10 j) : animation scientifique du réseau agro-alimentaire du Sud-Vietnam dans le domaine de la valorisation des fruits locaux.
- 06/1999 **Université del Valle – Cali / Colombie et Ecole Polytechnique Nationale – Quito / Equateur** (8 j) : appui scientifique et technique à l'équipe CIRAD sur la production de jus de fruits clarifiés, montage de partenariats, expertise sur les potentialités technologiques de fruits amazoniens.
- 07/1999 **CIRAD - Réunion** (8 j) : appui scientifique et technique sur la caractérisation et la valorisation de la coronille.
- 09/2000 **SARJUA Co. - Ile Maurice** (8 j) : appui technique en entreprise de transformation de fruits et légumes (achards), encadrement d'un étudiant ENSIA/SIARC en stage de Master.
- 09/2002 **Centro Nacional de Ciencia y Tecnologia de Alimentos (CITA) – San José / Costa Rica** (12 j) : appui scientifique et technique à l'équipe CIRAD sur la transformation de fruits tropicaux (jus de fruit, friture), encadrement de 4 étudiants ENSIA/SIARC en stage (Masters et ingénieurs).
- 11/2002 **CEARCA – Los Baños / Philippines** (7 j) : enseignements en anglais dans la formation Asian-European Master of Science in Food Science and Technology (15 h de cours dans la cadre du module Advances in Tropical Fruits Processing + 15 h d'appui individuel aux étudiants).
- 12/2002 **Ecole Polytechnique Nationale – Quito / Equateur** (6 j) : bilan des collaborations en cours et définition des nouveaux projets de recherche à réaliser en partenariat.
- 12/2003 **Université du Costa Rica – San José** (7 j) : séminaire de mise en place d'une Maestria en Science et Génie des Procédés Alimentaires à vocation régionale pour l'Amérique Centrale.
- 11/2004 **Ecole Supérieure Polytechnique – Dakar / Sénégal** (7 j) : appui scientifique sur la transformation et la qualité de fruits locaux, mise en place d'une unité pilote de microfiltration tangentielle, montage de collaborations avec l'Institut de Technologie Alimentaire de Dakar.

### **Annexe 3 : PARTICIPATION A DES JURYS**

#### **Thèses Doctorat** (examinateur ou membre invité)

1. MOREAU Sylvie. 1996. Analyse des vitamines A, D et E dans les laits pour enfant. *Université de Montpellier I*, Faculté de Pharmacie.
2. COUREL Mathilde. 1999. Etude des transferts de matière en évaporation osmotique : application à la concentration des jus de fruit. *Université de Montpellier II*, spécialité Génie des Procédés.
3. VAILLANT Fabrice. 2000. Clarification et concentration de jus de fruits tropicaux pulpeux associant traitement enzymatique, microfiltration tangentielle et évaporation osmotique. *ENSIA Massy*, spécialité Génie des Procédés.
4. ALI Fadi. 2004. Etude des transferts de composés d'arôme au cours de la concentration par évaporation osmotique. *ENSIA Massy*, spécialité Génie des Procédés.
5. VERA CALLE Edwin. 2004. Désacidification de jus de fruits tropicaux par électrodialyse. Université Montpellier II, spécialité Génie des Procédés.

#### **Thèses de Master** (examinateur)

- 12 Masters professionnels européens NATURA ou Mastères CGE. *ENSIA-SIARC Montpellier*.
- 33 Masters of Sciences. *ENSIA-SIARC Montpellier*, Spécialité Génie Agro-Alimentaire Méditerranéen et Tropical.

#### **Soutenances fin d'études ingénieurs**

- ENSIA : 82.
- CNEARC (DIAT – ESAT – SAA) : 4.

## Annexe 4 : PUBLICATIONS, COMMUNICATIONS ET AUTRES DOCUMENTS

*Nota : les références en italique sont présentées en intégralité dans la compilation jointe au dossier.*

### Revue internationale à comité de lecture

#### 2005

1. LE NGUYEN D.D., DUCAMP, M.N., **DORNIER, M.**, MONTET, D. et LOISEAU, G. 2005. Effect of the lactoperoxydase system against three major causal agents of diseases of mangoes. *J. Food Protection*, **68** (7), 1497-1500.
2. LE NGUYEN D.D., DUCAMP, M.N., **DORNIER, M.**, MONTET, D., REYNES, M. et LOISEAU, G. 2005. Study of the lactoperoxydase system treatment to reduce anthracnose, stem-end rot and bacterial black spot development during storage of mangoes. *J. Food Protection*, **68** (8), 1671-1675.
3. *CISSE, M., VAILLANT, F., **DORNIER, M.**, PEREZ, A. et REYNES, M. 2005. The quality of orange juice processed by coupling crossflow microfiltration and osmotic evaporation. *Int. J. Food Sc. Technol.*, **40**, 105-116.*
4. *VAILLANT, F., CISSE, M., CHAVERRI, M., PEREZ, A., **DORNIER, M.**, VIQUEZ, F., DHUIQUE-MAYER, C. 2005. Clarification and concentration of melon juice using membrane processes. *Innovative Food Sc. Emerging Technol.*, **6**, 213-220.*

#### 2004

5. *RODRIGUES, R.B., MENEZES, H.C., CABRAL, L.M.C., **DORNIER, M.**, RIOS, G.M et REYNES, M. 2004. Evaluation of reverse osmosis and osmotic evaporation to concentrate camu-camu juice (*Myrciaria dubia*). *J. Food Eng.*, **63** (1), 97-102.*

#### 2003

6. *ALI, F., **DORNIER, M.**, DUQUENOY, A. et REYNES, M. 2003. Evaluating transfers of aroma compounds during the concentration of sucrose solutions by osmotic distillation in a batch-type pilot plant. *J. Food Eng.*, **60** (1), 1-8.*
7. *BRODARD, F., ROMERO, J., BELLEVILLE, M.P., SANCHEZ, J., COMBE-JAMES, C., **DORNIER, M.**, RIOS, G.M. 2003. New hydrophobic membranes for osmotic evaporation process. *J. Separation Purification Technol.*, **32** (1-3), 3-7.*
8. *VERA, E., **DORNIER, M.**, RUALES, J., REYNES, M. et VAILLANT, F. 2003. Comparison between different ion exchange resins for the deacidification of passion fruit juice. *J. Food Eng.*, **57** (2), 199-207.*
9. *VERA, E., RUALES, J., **DORNIER, M.**, SANDEAUX, J., SANDEAUX, R., et POURCELLE, G. 2003. Deacidification of clarified passion fruit juice using different configurations of electrodialysis. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **78**, 918-925.*
10. *VERA, E., RUALES, J., **DORNIER, M.**, SANDEAUX, J., PERSIN, F., POURCELLE, G., VAILLANT, F. et REYNES, M. 2003. Comparison of different methods for deacidification of clarified passion fruit juice. *J. Food Eng.*, **59** (4), 361-367.*

#### 2002

11. *VERA, E., RUALES, J., **DORNIER, M.**, SANDEAUX, J., SANDEAUX, R., et POURCELLE, G. 2002. Deacidification of the clarified passion fruit juice (*P. edulis* f. *flavicarpa*). *Desalination*, **149** (1-3), 357-361.*

#### 2001

12. *COUREL, M., TRONEL-PEYROZ, E., RIOS, G.M., **DORNIER, M.** et REYNES, M. 2001. The problem of membrane characterisation for the process of osmotic distillation. *Desalination*, **140**, 15-25.*
13. *DHUIQUE-MAYER, C., CARO, Y., PINA, M., RUALES, J., **DORNIER, M.** et GRAILLE, J. 2001. Biocatalytic properties of lipase in crude latex from babaco fruit (*Carica pentagona*). *Biotechnol. Letter*, **23**, 1021-1024.*

14. SHAW, P., LEBRUN, M., **DORNIER, M.**, DUCAMP, M.N., COUREL, M. et REYNES, M. 2001. Evaluation of concentrated orange and passionfruit juices prepared by osmotic evaporation. *Lebensmittel Wissenschaft Technol.*, **34** (2), 60-65.
15. VAILLANT, F., MILLAN, A., **DORNIER, M.**, DECLOUX, M. et REYNES, M. 2001. Strategy for economical optimization of the clarification of pulpy fruit juices by crossflow microfiltration. *J. Food Eng.*, **48** (1), 83-90.
16. VAILLANT, F., JEANTON, E., **DORNIER, M.**, O'BRIEN, G.M., REYNES, M. et DECLOUX, M. 2001. Concentration of passionfruit juice on an industrial pilot scale using osmotic evaporation. *J. Food Eng.*, **47** (3), 195-202.

#### 2000

17. COUREL, M., **DORNIER, M.**, HERRY, J.M., RIOS, G.M. et REYNES, M. 2000. Effect of operating conditions on water transport during the concentration of sucrose solutions by osmotic distillation. *J. Membrane Sc.*, **170** (2), 281-289.
18. COUREL, M., **DORNIER, M.**, RIOS, G.M. et REYNES, M. 2000. Modeling of water transport in osmotic distillation using asymmetric membrane. *J. Membrane Sc.*, **173** (1), 107-122.
19. VAILLANT, F., MILLAN, A., MILLAN, P., **DORNIER, M.**, DECLOUX, M. et REYNES, M. 2000. Co-immobilized pectinlyase and endocellulase on chitin and Nylon supports. *Process Biochem.*, **35** (9), 989-996.

#### 1999

20. VAILLANT, F., MILLAN, P., JARIEL, O., **DORNIER, M.**, DECLOUX, M. et REYNES, M. 1999. Optimization of enzymatic preparation for passion fruit juice liquefaction by fractionation of fungal enzymes through metal chelate affinity chromatography. *Food Biotechnol.*, **13** (1), 33-50.
21. VAILLANT, F., MILLAN, P., O'BRIEN, G.M., **DORNIER, M.**, DECLOUX, M. et REYNES, M. 1999. Crossflow microfiltration of passion fruit juice after partial enzymatic liquefaction. *J. Food Eng.*, **42** (4), 215-224.

#### 1998

22. **DORNIER, M.**, HEYD, B. et DANZART, M. 1998. Evaluation of the Simplex method for training simple multilayer neural networks. *Neural Computing Applications*, **7**, 107-114.

#### 1996

23. DECLOUX, M., **DORNIER, M.** et GRATIUS, I. 1996. Crossflow microfiltration of gum arabic solutions: comparison of the classical system with the co-current permeate flow system. *Internat. J. Food Sc. Technol.*, **31**, 153-166.

#### 1995-1994

24. **DORNIER, M.**, DECLOUX, M., TRYSTRAM, G et LEBERT, A. 1995. Dynamic modeling of crossflow microfiltration using neural networks. *J. Membrane Sc.*, **98**, 263-273.
25. **DORNIER, M.**, DECLOUX, M., TRYSTRAM, G. et LEBERT, A. 1995. Interest of neural networks for the optimization of the crossflow filtration process. *Lebensmittel Wissenschaft Technol.*, **28** (3), 300-309.
26. **DORNIER, M.**, PETERMANN, R. et DECLOUX, M. 1995. Influence of start-up procedure on crossflow microfiltration of raw cane sugar. *J. Food Eng.*, **24** (2), 213-224.
27. GRATIUS, I., DECLOUX, M., **DORNIER, M.** et CUVELIER, G. 1995. The determination of polysaccharides in raw cane sugar syrups: perfecting of the phenol sulfuric acid method in order to characterize crossflow filtration. *Internat. Sugar J.*, **97** (1159E), 296-343.
28. **DORNIER, M.**, DECLOUX, M., LEBERT, A. et TRYSTRAM, G. 1994. Use of experimental design to establish optimal crossflow filtration conditions: application to raw cane sugar clarification. *J. Food Process Eng.*, **17** (1), 73-92.

## Revues nationales avec comité de lecture

### 2005

29. ABREU, F., PEREZ, A.M, **DORNIER, M.** et REYNES, M. 2005. Potentialités de la microfiltration tangentielle sur membranes minérales pour la clarification du jus de pomme de cajou. *Fruits*, **60** (1), 33-40.
30. PALLET, D., CABRAL, L., MATTA, V., PEZOA, H., MENEZES, H., ABREU, F., **DORNIER, M.** et REYNES, M. 2005. Applications des technologies membranaires aux traitements des jus de fruits brésiliens. *Cahiers Agricultures*, **14** (1), 159-163.
31. VAILLANT, F., PEREZ, A., DAVILLA, I., **DORNIER, M.** et REYNES, M. 2005. Colorant and antioxidant properties of red-purple pitahaya (*Hylocereus sp.*). *Fruits*, **60** (1), 3-12.

### 2004

32. VALENTE, M., **DORNIER, M.**, PIOMBO, G. et GROTTÉ, M. 2004. Relation entre la fermeté de la mangue fraîche et la teneur en amidon de la pulpe. *Fruits*, **59** (6), 399-410.

### 2003

33. VILLAREAL, L., DHUIQUE-MAYER, C., **DORNIER, M.**, RUALES, J. et REYNES, M. 2003. Evaluation de l'intérêt du babaco (*Carica pentagona* Heilb.). *Fruits*, **58** (1), 39-52.
34. VAILLANT, F., **DORNIER, M.**, PEREZ, A.M. et REYNES, M. 2003. Applications des technologies membranaires au traitement des jus de fruits. *Récent Progrès Génie Procédés*, **89**, 35-41.

### 2001

35. BENLEKEHAL, H., CLOTTEAU, M., **DORNIER, M.** et REYNES, M. 2001. Un produit amazonien particulièrement riche en caféine : la graine de guaraná (*Paullinia Cupana* H.B.K. var. *sorbilis* (Mart.) Ducke). *Fruits*, **56** (6), 425-437.
36. LAUTIE, E., **DORNIER, M.**, DE SOUZA FILHO, M.D.S.M. et REYNES, M. 2001. Les produits de l'anacardier : caractéristiques, voies de valorisation et marchés. *Fruits*, **56** (4), 235-248.
37. MONNERVILLE, K., BOC, Y., JEAN-CHARLES, O., **DORNIER, M.** et REYNES, M. 2001. Principales caractéristiques de *Sechium edule* (Jacq.) Sw. *Fruits*, **56** (3), 155-167.
38. RODRIGUES, R.B., DE MENEZES, H.C., CABRAL, L.M.C., **DORNIER, M.** et REYNES, M. 2001. An amazonian fruit with a high potential as natural source of vitamin C : the camu-camu (*Myrciaria dubia*). *Fruits*, **56** (5), 345-354.

### 2000

39. DECLOUX, M., TATOUD, L. et **DORNIER, M.** 2000. Essais de faisabilité en filtration tangentielle et stratégie de dimensionnement d'une unité industrielle. *Industries Alimentaires Agricoles*, **117** (7/8), 59-68.
40. LALLEMAND, H., PIROT, N., **DORNIER, M.** et REYNES, M. 2000. La cannelle : historique, production et principales caractéristiques. *Fruits*, **55** (6), 421-432.
41. VALENTE, M., BANZOUZI, J.T., PIETRI, E. et **DORNIER, M.** 2000. Evaluation non destructive de la fermeté de la mangue par la technique acoustique impulsionnelle. *Fruits*, **55** (5), 333-345.

### 1999

42. COUREL, M., TRONEL-PEYROZ, E., RIOS, G.M., **DORNIER, M.** et REYNES, M. 1999. The relevance of classical methods to characterize the hydrophobic porous membranes used in the process of osmotic evaporation. *Récents Progrès Génie Procédés*, **13**, 357-364.
43. GOMEZ, P., REYNES, M., **DORNIER, M.** et HEBERT, J.P. 1999. La cerise des Antilles : une exceptionnelle source de vitamine C naturelle. *Fruits*, **54** (4), 247-260.

### 1998

44. AW, B., **DORNIER, M.**, DUBOIS, C., GUILLAUMONT, A., AYMARD, C. et REYNES, M. 1998. Optimisation des conditions de confisage-friture de tranches d'ananas par la méthodologie des plans d'expériences. *Sciences Aliments*, **18** (3), 313-322.
45. GROLLIER, C., DEBIEN, C., **DORNIER, M.** et REYNES, M. 1998. Principales caractéristiques et voies de valorisation du tamarin. *Fruits*, **53** (4), 271-280.

## 1996

46. JARIEL, O., REYNES, M., COUREL, M., DURAND, N., **DORNIER, M.** et DEBLAY, P. 1996. Comparaison de quelques techniques de concentration des jus de fruits. *Fruits*, **51** (6), 437-450.

## 1995-1991

47. PAIN, J. P., **DORNIER, M.** et BAUDEZ, P. 1995. Le chauffage ohmique: innovation industrielle pour le traitement UHT des produits particuliers. *Industries Alimentaires Agricoles*, **12** (6), 405-410.
48. **DORNIER, M.**, GERBAUDO, Y. et BENNASAR, M. 1993. Clarification et stabilisation du vin de palme par filtration tangentielle sur membranes minérales: étude des conditions opératoires. *Industries Alimentaires Agricoles*, **110** (1-2), 25-33.
49. GERBAUDO, Y., BENNASAR, M. et **DORNIER, M.** 1993. Filtration tangentielle du vin de palme sur membranes minérales. *Récents Progrès Génie Procédés*, **7** (30), 303-308.
50. **DORNIER, M.** et BENNASAR, M. 1991. Essai de récupération de protéines dans les eaux de colle issues de la fabrication des farines de poisson par filtration tangentielle sur membranes minérales. *Industries Alimentaires Agricoles*, **108** (11), 953-960.

## **Revues sans comité de lecture**

51. **DORNIER, M.** 2005. Concentration à basse température des jus de fruits. *CIRAD VIP*, **3**, 2.
52. VENTURINI, W.G., **DORNIER, M.** et BELLEVILLE, M.P. 2003. Tangential microfiltration of orange juice in bench pilot. *Ciência Tecnologia Alimentos (Campinas, Brésil)*, **23** (3), 330-336.
53. REYNES, M. et **DORNIER, M.** 2001. Flash-détente, évaporation osmotique, clarification par MFT : trois nouvelles technologies pour les jus de fruits tropicaux. *Process*, **1175**, 74-76.
54. JEANTON, E., VAILLANT, F. et **DORNIER, M.** 1999. Nouvelle voie de concentration du jus de fruit de la passion. *Fruitrop*, **56**, 9-10.

## **Chapitres d'ouvrage**

55. **DORNIER, M.**, RUALES, J. et PAULL, R.E. 2006. Babaco (*Carica pentagona* Heilb.). The Encyclopedia of Fruits and Nuts (Ed. J. JANICK et R. PAULL). CABI Publishing, Wallingford (UK). Sous presse.
56. RODRIGUES, R.B., MENEZES, H.C., CABRAL, L.M.C., DA MATTA, V.M. et **DORNIER, M.** 2006. Concentration using osmotic evaporation. Encyclopedia of Agricultural, Food, and Biological Engineering (Ed. D. HELDMAN), Marcel Dekker : New-York. Sous presse.
57. DECLOUX, M., **DORNIER, M.**, GENESTE, C., PROTHON, F. et TRYSTRAM, G. 1994. Automatic control of a crossflow microfiltration pilot plant at low transmembrane pressure. In Automatic Control of Food and Biological Processes (BIMBENET, J.J., DUMOULIN, E. et TRYSTRAM, G., Ed.), Lavoisier (Paris), 297-304.

## **Brevets**

58. **DORNIER, M.**, BELLEVILLE, M.P., RIOS, G., REYNES, M., SANCHEZ, J. et VAILLANT F. 2002. Procédé d'extraction d'au moins un composé contenu dans un fluide par diffusion à travers une membrane poreuse. Brevet FR 02 05959.
59. **DORNIER, M.**, BELLEVILLE, M.P., RIOS, G., REYNES, M., SANCHEZ, J. et VAILLANT F. 2004. Method for extracting at least one compound contained in a fluid by diffusion through a porous membrane. Patent WO 03096826.



## Congrès internationaux

### 2004

60. ROMERO, J., BELLEVILLE, M.P., SANCHEZ, J., COMBE-JAMES, C., **DORNIER, M.**, et RIOS, G.M. 2004. New membrane tools to conduct isothermal concentration of fragile biological solutions. International Congress on Engineering and Food ICEF9, Montpellier, 7-11 mars.
61. RODRIGUEZ, R.B., MENEZES, H.C., CABRAL, L.M.C., **DORNIER, M.**, REYNES, M. et RIOS, G.M. 2004. Evaluation of osmotic evaporation in the concentration of camu-camu juice (*Myrciaria dubia*). International Congress on Engineering and Food ICEF9, Montpellier, 7-11 mars.

### 2003

62. CISSE, M., VAILLANT, F., PEREZ, A.M., **DORNIER, M.** et REYNES, M. 2003. Study of nutritional, aromatic and sensorial quality of clarified orange juice concentrated by osmotic distillation. 4<sup>th</sup> Ibero-American Congress on Membrane Science and Technology CITEM4, Florianopolis (Brésil), 16-18 juillet.
63. ROMERO, J., BELLEVILLE, M.P., SANCHEZ, J., COMBE-JAMES, C., **DORNIER, M.** et RIOS, G.M. 2003. New supports for membrane contactor processes – Applications to isothermal concentration of fragile solutions through osmotic evaporation and gas extraction. 4<sup>th</sup> Ibero-American Congress on Membrane Science and Technology CITEM4, Florianopolis (Brésil), 16-18 juillet.
64. VERA, E., PERSIN, F., SANDEAUX, J., POURCELLY, G., **DORNIER, M.** et REYNES, M. 2003. Evaluation of the performances of the electrodialysis process to deacidify passion fruit juice (*Passiflora edulis* v. *flavicarpa*) using model solutions. 4<sup>th</sup> Ibero-American Congress on Membrane Science and Technology CITEM4, Florianopolis (Brésil), 16-18 juillet.
65. MATTA, V., CABRAL, L., COURI, S., TERZI, S., REYNES, M. et **DORNIER, M.** 2003. Microfiltração de suco de caju em membranas cerâmicas e poliméricas. 4th Ibero American Congress on Food Engineering, Valparaiso (Chili), 5-8 octobre.

### 2002

66. DE JESUS, D.F., SECK, F., DA MATTA, V.M., DELLA MODESTA, R., VENTURINI, W., **DORNIER, M.**, REYNES, M. et CABRAL, L.M.C. 2002. Produção de suco de laranja clarificado utilizando tratamento enzimático e microfiltração tangencial. XII Jornada de Iniciação Científica de la Universidad Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 28 novembre.
67. ALI, F., **DORNIER, M.**, DUQUENOY, A. et REYNES, M. 2002. Transfers of volatiles through PTFE membrane during osmotic distillation. International Congress on Membranes and Membrane Processes ICOM2002, Toulouse, 7-12 juil.
68. BRODARD, F., ROMERO, J., BELLEVILLE, M.P., SANCHEZ, J., COMBE-JAMES, C., **DORNIER, M.** et RIOS, G.M. 2002. New hydrophobic macroporous supports for membrane contactor processes. 7th International Conference on Inorganic Membranes ICIM7, Dalian (Chine), 23-26 juin.
69. BRODARD, F., ROMERO, J., BELLEVILLE, M.P., SANCHEZ, J., COMBE-JAMES, C., **DORNIER, M.** et RIOS, G.M. 2002. Optimisation of osmotic evaporation process through new material design and improved working conditions. International Congress on Membranes and Membrane Processes ICOM2002, Toulouse, 7-12 juil.

### 2001

70. CLOTTEAU, M.S., DELLA MODESTA, R.C., GOMES, F.S., VENTURINI, W., PALLET, D., **DORNIER, M.**, REYNES, M. et CABRAL, L.M.C. 2001. Characterisation of orange juice clarified by enzymatic treatment. IV Simposio Latino Americano de Ciencia de Alimentos, Campinas (Brésil), 12-15 nov.
71. COUREL, M., **DORNIER, M.**, RIOS, G.M. et REYNES, M. 2001. Combination of microfiltration and osmotic evaporation to prepare high quality passionfruit juice concentrates. In Proceedings of the Eighth International Congress on Engineering and Food (WELTI-CHANES, J., BARBOSA-CANOVA, G.V., AGUILERA, J.M., Ed.) Vol. II, p. 1623-1627, Technomic, Lancaster (PN, USA).

72. RODRIGUES, R.B., CABRAL, L.M.C., MENEZES, H.C., DHUIQUE-MAYER, C., **DORNIER, M.** et REYNES, M. 2001. Vitamin C loss in camu-camu juice during osmotic evaporation and vacuum processes. IV Simposio Latino Americano de Ciencia de Alimentos, Campinas (Brésil), 12-15 nov.
73. VERA CALLE, E., RUALES, J., **DORNIER, M.**, SANDEAUX, J., SANDEAUX, R. et POURCELLEY, G. 2001. Study of deacidification of passion fruit juice (*P. edulis* f. *flavicarpa*). III<sup>rd</sup> Congresso Ibero-Americano em Ciencia e Tecnologia de Membranas, Aveiro (Portugal), 14-15 sept., 30.

#### 1999

74. COUREL, M., TRONEL-PEYROZ, E., RIOS, G.M., **DORNIER, M.** et REYNES, M. 1999. The relevance of classical methods to characterize the hydrophobic porous membranes used in the process of osmotic evaporation. 2<sup>nd</sup> European Congress of Chemical Engineering, Montpellier, 5-7 oct.
75. **DORNIER, M.**, VAILLANT, F. et REYNES, M. 1999. Interes de la evaporacion osmotica para la produccion de jugos de frutas concentrados de calidad superior. Simposio internacional : aplicacion de tecnologias de membranas en la industria agroalimentaria latinoamericana, Quito, 13-15 oct., 99-108.

#### 1998

76. COUREL, M., RIOS, G.M., **DORNIER, M.** et REYNES, M. 1998. Influence of hydrodynamics on osmotic evaporation performance. Workshop on Membrane Distillation, Osmotic Distillation and Membrane Contactors, Cetraro (I), 2-4 Juil., 35-38.

#### 1997

77. COUREL, M., **DORNIER, M.**, RIOS, G.M., REYNES, M. et DEBLAY, P. 1997. Osmotic evaporation: a new technique for fruit juice concentration. Euromembrane'97 - 3<sup>rd</sup> International Symposium on Progress in Membrane Science and Technology, Twente (NL), 23-27 Juin.
78. DECLOUX, M., TRICHARD, J.M., NISSAN, N. et **DORNIER, M.** 1997. Interest of co-current permeate flow system for crossflow microfiltration of raw cane sugar remelt. Euromembrane'97, 23-27 juin, Twente (NL), 113-115.
79. **DORNIER, M.**, DEBIEN C., VAILLANT, F. et REYNES, M. 1997. Intérêt de la friture sous vide pour l'élaboration de produits à base de fruits: exemple de l'ananas. Séminaire Technologies Fruitières Post-Récoltes dans le Sud-Vietnam, Ho Chi Minh Ville, 11 Déc.
80. **DORNIER, M.**, COUREL, M., REYNES, M. et RIOS, G. 1997. La concentration de jus de fruits tropicaux par évaporation osmotique. Séminaire Technologies Fruitières Post-Récoltes dans le Sud-Vietnam, Ho Chi Minh Ville, 11 Déc.
81. GOULLIEUX, A., PAIN, J.P. et **DORNIER, M.** 1997. Kinetic study of electrical conductivity of vegetables. 7th International Congress on Engineering and Food (ICEF7), Brighton (GB), 13-17 Avr., SA/9-12.

#### 1996

82. COUREL, M., DEBLAY, P., **DORNIER, M.**, REYNES, M. et RIOS, G.M. 1996. Concentration de jugo de frutas por evaporacion osmotica. Seminario Internacional Tecnologias Innovadoras para el Procesamiento Agroindustrial de Frutas Tropicales Andinas, Cali (Colombie), 31 oct.-1 nov., 17.
83. COUREL, M., REYNES, M., **DORNIER, M.** et DEBLAY, P. 1996. Osmotic evaporation: a new process for fruit juices concentration. International Conference on Tropical Fruits, Kuala-Lumpur (Malaisie), 23-26 Juil.

#### 1995-1990

84. **DORNIER, M.**, PAIN, J.P. et BAUDEZ, P. 1995. Evaluation of a batch ohmic heating unit as a simulation tool for continuous processing. Conference on Advances in Aseptic Processing and Packaging Technology, 11-12 Sept., Copenhagen (DK).
85. TRICHARD, J.M., **DORNIER, M.**, DECLOUX, M. et TRYSTRAM, G. 1995. Potentials of neural networks for dynamic modeling of crossflow filtrations conducted at time variable operating conditions. Euromembrane'95, 18-20 Sept., Bath (GB), I/71-74.

86. **DORNIER, M.**, DECLOUX, M., TRYSTRAM, G. et LEBERT, A. 1994. Dynamic prediction of flux using neural networks in crossflow microfiltration; application to raw cane sugar clarification. Third International Conference on Inorganic Membranes ICIM3, 10-14 Juil., Worcester (MA, USA), 647-650.
87. **DORNIER, M.**, DECLOUX, M., LEBERT, A. et TRYSTRAM, G. 1993. Use of experimental design to establish optimal crossflow filtration conditions: application to raw cane sugar clarification. The 1993 International Congress on Membrane and Membrane Processes ICOM93, 30 Août-3 Sept., Heidelberg (D).
88. **DORNIER, M.**, ROCHA, T., TRYSTRAM, G., BARDOT, I., DECLOUX, M. et LEBERT, A. 1993. Application of neural computation for dynamic modelling of food processes: drying and microfiltration. The Artificial Intelligence for Agriculture and Food Conference, 26-28 Oct., Nîmes, 233-240.
89. **DORNIER, M.**, JALLAGEAS, J.C., SERPELLONI, M., MENTINK, L. et CROUZET, J. 1990. Determination of association constants between  $\beta$ -cyclodextrin and aroma compounds. In Minutes of the International Symposium on Cyclodextrins (D. DUCHENE, Ed.) p. 230-233, Editions de Santé, Paris.

## Séminaires nationaux

### 2004

90. CISSE, M., VAILLANT, F., PEREZ, A., **DORNIER, M.** et REYNES, M. 2004. Qualité du jus d'orange obtenu par couplage de la microfiltration tangentielle avec l'évaporation osmotique. *Réunion Annuelle Arboriculture Fruitière CIRAD-FLHOR*, Montpellier, 5-9 juillet.
91. VAILLANT, F., PEREZ, A., DAVILA, I. et **DORNIER, M.** 2004. Propriétés antioxydantes et colorantes de la pitahaya rouge (*Hylocereus costaricensis*). *Réunion Annuelle Arboriculture Fruitière CIRAD-FLHOR*, Montpellier, 5-9 juillet.

### 2003

92. VAILLANT, F., **DORNIER, M.**, PEREZ, A.M. et REYNES, M. 2003. Applications des technologies membranaires au traitement des jus de fruits. Colloque francophone MemPro2 : intégration des membranes dans les procédés, facteurs de succès et perspectives, Montpellier, 14-16 mai.

### 2002

93. **DORNIER, M.** 2002. Membrane technologies for tropical fruit juices processing. Journées Professionnelles du CIRAD-FLHOR Qualité des agrumes frais et transformés : de nouvelles réponses aux attentes de la profession, Montpellier, 10-11 oct.

### 2001

94. **DORNIER, M.** 2001. Applications des techniques membranaires au traitement des jus de fruits tropicaux. X<sup>èmes</sup> Entretiens d'Agropolis, Evolution des Technologies et Qualités Nutritionnelles des Aliments : Perspectives, Montpellier, 30 nov.
95. VAILLANT, F., **DORNIER, M.** et REYNES, M. 2001. Clarification et concentration des jus de fruits par techniques membranaires. Journée professionnelle CIRAD-FLHOR, Conservation et transformation des fruits : nouveaux enjeux, nouvelles techniques, Montpellier, 5 sept.

### 2000

96. ALI, F., **DORNIER, M.**, DUQUENOY, A. et REYNES, M. 2000. Transferts des composés d'arôme au cours de la concentration de solutions aqueuses par évaporation osmotique. 1<sup>ères</sup> Rencontres Scientifiques de l'Unité de Recherche Génie des Procédés et Sciences des Aliments, thématique « Séparations et réactions en phase liquide », Montpellier, 12 sept.

97. COUREL, M., **DORNIER, M.**, RIOS, G.M., REYNES, M. et DEBLAY, P. 2000. L'évaporation osmotique : une nouvelle technique pour la concentration des jus de fruits tropicaux. 1<sup>ères</sup> Rencontres Scientifiques de l'Unité de Recherche Génie des Procédés et Sciences des Aliments, thématique « Séparations et réactions en phase liquide », Montpellier, 12 sept.
  98. VERA CALLE, E., **DORNIER, M.**, RUALES, J., VAILLANT, F., et REYNES, M. 2000. Désacidification du jus de fruit de la passion par résines échangeuses d'ions. 1<sup>ères</sup> Rencontres Scientifiques de l'Unité de Recherche Génie des Procédés et Sciences des Aliments, thématique « Séparations et réactions en phase liquide », Montpellier, 12 sept.
- 1998
99. **DORNIER, M.**, COUREL, M. et REYNES, M. 1998. Evaluation de la faisabilité technico-économique du procédé d'évaporation osmotique pour la concentration de quelques jus de fruits tropicaux. Réunion Annuelle du CIRAD-FLHOR, Montpellier, 31 Août - 04 Sept.
- 1996
100. COUREL, M., RIOS, G.M., **DORNIER, M.**, REYNES, M. et DEBLAY, P. 1996. La concentration de jus de fruits par évaporation osmotique. XIème Colloque Université-Industrie : Les Membranes et Techniques Séparatives, Toulouse, 13 Juin, C/61-67.
- 1995-1993
101. PERROT, N., TRYSTRAM, G., DECLOUX, M. et **DORNIER, M.** 1995. Utilisation de la logique floue pour réguler à flux de filtrat constant un procédé de microfiltration : synthèse des simulations. LFA'95 - Rencontres Francophones sur la Logique Floue et ses Applications, Paris, 27-28 nov.
  102. TRICHARD, J.M., **DORNIER, M.**, DECLOUX, M. et TRYSTRAM, G. 1995. Use of experimental designs and neural networks to optimize crossflow filtration operating conditions. Colloque Optimisation et Plans d'Expériences, Paris, 27-28 Juin, 250-252.
  103. DECLOUX, M., PETERMANN, R. et **DORNIER, M.** 1993. Influence du démarrage en microfiltration tangentielle: application à la clarification de sucre roux de canne. Journées d'Etude Membranes et Bio-Industries, Paris, 1<sup>er</sup>-2 Déc.
  104. **DORNIER, M.** 1993. Approche des conditions optimales de filtration tangentielle intégrant la consommation énergétique. Huitième Colloque Université-Industrie: l'Electricité dans la Chaîne Agro-Alimentaire, Rennes, 10 Juin, 71-76.

## Mémoires

- DORNIER, M.** 1994. Développement d'outils pour l'optimisation des conditions hydrodynamiques en filtration tangentielle. Thèse de Doctorat, spécialité Génie des Procédés, ENSIA, Massy, 135 p.
- DORNIER, M.** 1989. Interactions entre composés d'arômes et  $\beta$ -cyclodextrines. Mémoire de DEA, spécialité Sciences des Aliments, Nutrition, Fermentations, Université Montpellier II, 33 p.

## Compte-rendus scientifiques et rapports d'expertises

- DORNIER, M.** et SOUCHON, I. 2004. Maîtrise de la qualité aromatique des produits alimentaires : évaluation de nouveaux procédés de séparation de composés d'arôme. Bilan du projet 2001 n°22, programme de fonds communs INRA-CIRAD, 19 p.
- DORNIER, M.**, VALLEJO, E., SANDEAUX, J., VIGNAL, E., POURCELLY, G. 2004. Désacidification de jus de fruits par électrodialyse. Rapport d'étude de faisabilité, contrat industriel, 8 p.
- BONILLA, A.R., **DORNIER, M.**, FIGUEROA, M., GIROUX, F., PEREZ, A. et VAILLANT, F. 2004. Propuesta de una Maestria centro-americana en innovación agro-alimentaria. Université du Costa Rica, San José, 54 p.
- RANGHEARD, M.S., GIROUX, F. et **DORNIER, M.** 1997. Etude d'opportunité pour la mise en place d'un centre de formation professionnelle en agro-alimentaire au Liban. Syndicat des

Industries Alimentaires Libanaises. Ministère Libanais de l'Enseignement Technique et Professionnel, Beyrouth, 26 p.

**DORNIER, M.** 1996. Concentration de condensats de flash-détente de fruits par évaporation osmotique : évaluation de la qualité aromatique des concentrés. Compte-rendu d'étude, contrat industriel, 9 p.

**MALEGEANT, J.Y.** et **DORNIER M.** 1996. Synthèse sur l'étude de mise en place de formations professionnelles techniciens spécialisés en production et maintenance agro-alimentaire au Maroc. Office de la Formation Professionnelle et de la Promotion du Travail, Casablanca, 22 p.

### **Documents pédagogiques**

**AVALLONE, S., N., BOHUON, P., DORNIER, M., FIGUEROA, M.** et **LOISEAU, G.** 2002. Six photocopiés de travaux pratiques intégrés (bananes séchées/purée de bananes déshydratée, jus d'orange concentré, produit fermenté à base de soja, rillettes de poissons en conserve, sucre blanc cristallisé, lait en poudre). ENSIA/SIARC Ing. 1<sup>ère</sup> année, 10 à 50 p.

**BONAIME, B., DORNIER, M., DUMAS, J.C., FIGUEROA, M.** 2002 et 2003. Photocopié de travaux pratiques de transformations des fruits et légumes tropicaux. ENSIA/SIARC Ing. 2<sup>ème</sup> année - CIRAD, 11 p.

**DORNIER, M.** 2000. Photocopié de travaux pratiques de chimie alimentaire. ENSIA/SIARC Ing. 1<sup>ère</sup> année, 40 p.

**GONTARD, N., BOHUON, P., DORNIER, M.** et **LOISEAU, G.** 1997. Six photocopiés de travaux pratiques intégrés. ENSIA/SIARC Ing. 1<sup>ère</sup> année, 10 à 50 p.

**NAHAN, C., DORNIER, M.** et **BREUIL, K.** 1995, 1996, 1999 et 2001. Photocopié de travaux pratiques de transformations des fruits et légumes tropicaux. ENSIA/SIARC Ing. 2<sup>ème</sup> année - Lycée Agricole de Théza, 18 p.

**DORNIER, M.** 1995 et 1997. Compléments de cours sur la transformation des fruits et légumes tropicaux (conservation en frais par réfrigération, conserves, jus de fruits, friture/confisage/séchage). ENSIA/SIARC formation continue de formateurs, 10 à 20 p.

**DORNIER, M.** 1995, 1996, 1998 et 2000. Deux compléments de cours sur les transformations des fruits et légumes tropicaux (conservation en frais par réfrigération, arômes et huiles essentielles). ENSIA/SIARC Ing. 1<sup>ère</sup> année, 10 à 20 p.

**DECLoux, M.** et **DORNIER, M.** 1992, 1993 et 1994. Microfiltration tangentielle sur membranes minérales. Photocopié de travaux pratiques de Génie Industriel Alimentaire, ENSIA/GIA Ing. 2<sup>ème</sup> année, 26 p.

## Annexe 5 : ENCADREMENT DE LA RECHERCHE

### Thèses de Doctorat

#### Soutenues

- T1. COUREL Mathilde. 1999. Etude des transferts de matière en évaporation osmotique : application à la concentration des jus de fruit. *Université de Montpellier II*, Spécialité Génie des Procédés, co-encadrement à 60 % avec G. RIOS (UMII - IEM). Mention THF.
- T2. VAILLANT Fabrice. 2000. Clarification et concentration de jus de fruits tropicaux pulpeux associant traitement enzymatique, microfiltration tangentielle et évaporation osmotique. *ENSIA Massy*, Spécialité Génie des Procédés, co-encadrement à 80 % avec M. DECLOUX (ENSIA-GIA). Mention THF.
- T3. ROBRIGUES B. Roberta. 2002. Aplicação dos processos de separação por membranas para produção de suco clarificado e concentrado de camu-camu (*Myrciaria dubia*). Universidade Estadual de Campinas (Brésil), Spécialité Technologie Alimentaire, co-encadrement à 40 % avec H. CASTLE DE MENEZES (Univ. Campinas) et L. CABRAL (EMBRAPA Rio de Janeiro).
- T4. ALI Fadi. 2004. Modélisation des transferts de composés d'arôme lors de la concentration de jus de fruits tropicaux par évaporation osmotique. *ENSIA Massy*, Spécialité Génie des Procédés, co-encadrement à 60 % avec A. DUQUENOY (ENSIA-GIA). Mention TH(F).
- T5. VERA CALLE Edwin. 2004. Désacidification de jus de fruits tropicaux par électrodialyse. Université Montpellier II, co-encadrement à 20 % avec F. PERSIN, J. SANDEAUX, G. POURCELLY (IEM Montpellier). Mention TH(F).

#### En cours

- T6. GABINO ROMAN Francisco. 2006. Développement de membranes céramiques pour la concentration par évaporation osmotique et impact du procédé sur la qualité microbiologique de jus de fruit. Université Montpellier II, Spécialité Génie des Procédés, co-encadrement à 20 % avec M.P. BELLEVILLE, J. SANCHEZ, L. BELLOY (UMII - IEM).
- T7. HONGVALEERAT Chularat. 2006. Clarification et concentration de jus d'ananas par techniques membranaires. Suranaree University of Technology (Bangkok), Food Technology Dept., co-encadrement à 50 % avec S. NINGSANOND (SUT).
- T8. CHAN Yanine. 2007. Etude des caractéristiques du noni (*Morinda citrifolia*) et de l'impact des procédés de stabilisation sur la qualité nutritionnelle du jus de fruit. Université Montpellier II, Spécialité Génie des Procédés, co-encadrement à 10 % avec M.P. BELLEVILLE (UMII - IEM), F. VAILLANT, P. BRAT (CIRAD).
- T9. CISSE Mady. 2007. Concentration de jus de fruit par couplage de procédés membranaires : application au jus de bissap. Université Cheikh Anta Diop (Dakar), co-encadrement à 60 % avec O. SOCK et M. SAKHO (UCAD).
- T10. DHUIQUE-MAYER Claudie. 2007. Biodisponibilité des micronutriments dans les jus d'agrumes en fonction des facteurs génétiques, environnementaux et technologiques. Université Montpellier II, Spécialité Science des Aliments, co-encadrement à 20 % avec P. BESANCON (UMII) et M.J. AMIOT-CARLIN (INRA - INSERM).
- T11. ORTIZ Rosa. 2007. Extraction de composés fonctionnels par procédés membranaires à partir de jus d'agave. Université Montpellier II, Spécialité Génie des Procédés, co-encadrement à 20 % avec M.P. BELLEVILLE et G. POURCELLY (UMII - IEM).

## DEA (6 mois)

- D1. DAVID Virginie. 1997. Concentration de jus de fruits tropicaux par évaporation osmotique. Université Bordeaux II, spécialité Science des Aliments. Encadrement 100 %.
- D2. BOJINOVA Tsvetana. 1999. Evaluation des transferts de composés d'arôme lors de la concentration de jus de fruits tropicaux par évaporation osmotique. Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse, spécialité Génie des Procédés. Encadrement 100 %.
- D3. BRODARD Florence. 2001. Conception d'un pilote d'évaporation osmotique et étude théorique des transferts de matière. Université Montpellier II, Ecole Doctorale Science et Procédé Biologiques et Industriels, Spécialité Génie des Procédés. Co-encadrement à 20 % avec M.P. BELLEVILLE, J. SANCHEZ et G. RIOS (UMII - IEM).
- D4. DRAGA Hatim. 2002. Nouveaux matériaux pour contacteur à membrane et modélisation des transferts de matière en évaporation membranaire. Université Montpellier II, Ecole Doctorale Science et Procédé Biologiques et Industriels, Spécialité Génie des Procédés. Co-encadrement à 10 % avec M.P. BELLEVILLE, J. SANCHEZ et G. RIOS (UMII - IEM).

## Thèses Master of Science (9 à 12 mois)

### Dans le cadre des travaux propres de recherche (co-encadrement 30 à 60 %)

- M1. VERA CALLE Edwin. 2001. Etude de la désacidification du jus de fruit de la passion (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*). ENSIA-SIARC Montpellier, Spécialité Génie Agro-Alimentaire Méditerranéen et Tropical, co-encadrement avec J. RUALES (EPN-Quito), J. SANDEAUX et G. POURCELLY (IEM).
- M2. CLOTTEAU Marilidia. 2002. Production d'un jus d'orange par couplage traitement enzymatique et microfiltration tangentielle. ENSIA-SIARC Montpellier, Spécialité Génie Agro-Alimentaire Méditerranéen et Tropical, co-encadrement avec L. CABRAL (EMBRAPA-Brésil), D. PALLET (CIRAD), W. VENTURINI (UNESP-Brésil).
- M3. FRANQUIN Séverine. 2002. Etude des composés de la paroi cellulaire de la banane et de sa liquéfaction enzymatique. ENSIA-SIARC Montpellier, Spécialité Génie Agro-Alimentaire Méditerranéen et Tropical, co-encadrement avec F. VAILLANT (CIRAD) et A. PEREZ (CITA-Costa Rica).
- M4. CISSE Mady. 2003. Impact de l'évaporation osmotique sur la qualité de jus de fruits concentrés en pilote semi-industriel. ENSIA-SIARC Montpellier, Spécialité Génie Agro-Alimentaire Méditerranéen et Tropical, co-encadrement avec F. VAILLANT (CIRAD) et A. PEREZ (CITA-Costa Rica).
- M5. GAZANIA François. 2003. Etude de l'immobilisation d'enzymes sur support chitosane pour la liquéfaction du jus de banane. ENSIA-SIARC Montpellier, Spécialité Génie Agro-Alimentaire Méditerranéen et Tropical, co-encadrement avec F. VAILLANT (CIRAD) et A. PEREZ (CITA-Costa Rica).
- M6. SECK Fatou. 2003. Etude de la stabilisation de jus d'orange par microfiltration tangentielle couplée à un traitement enzymatique. ENSIA-SIARC Montpellier, Spécialité Génie Agro-Alimentaire Méditerranéen et Tropical, co-encadrement avec L. CABRAL (EMBRAPA-Brésil) et D. PALLET (CIRAD).
- M7. BRUYAS Olivier. 2004. Evaluation de la clarification par liquéfaction enzymatique et microfiltration tangentielle de la pulpe d'umbu (*Spondias tuberosa*). ENSIA-SIARC Montpellier, Spécialité Génie Agro-Alimentaire Méditerranéen et Tropical, co-encadrement avec D. PALLET (CIRAD) et H. CASTLE DE MENEZES (UNICAMP-Brésil).
- M8. JANAHA Amine. 2004. Etude de diverses solutions extractantes en évaporation osmotique et modélisation des transferts d'eau. ENSIA-SIARC Montpellier, Spécialité Génie Agro-Alimentaire Méditerranéen et Tropical, co-encadrement avec P. BOHUON (ENSIAS-SIARC).
- M9. VETCHENOU Rodolphe. 2004. Obtention d'une purée de goyave de faible viscosité par traitement par enzymes libres et immobilisées sur support chitosane. ENSIA-SIARC Montpellier,

Spécialité Génie Agro-Alimentaire Méditerranéen et Tropical, co-encadrement avec F. VAILLANT (CIRAD) et A. PEREZ (CITA-Costa Rica).

- M10. DIOP Nafissatou. 2005. Caractérisation physico-chimique de l'eau de noix de coco immatures (*Cocos nucifera* L., var. Nain Vert de Philippines) et essais de stabilisation par techniques membranaires. *ENSIA-SIARC Montpellier*, Spécialité Génie Agro-Alimentaire Méditerranéen et Tropical, co-encadrement avec F. VAILLANT (CIRAD) et A. PEREZ (CITA-Costa Rica).
- M11. TBATOU Manal. 2005. Impact des procédés de stabilisation et de concentration sur la composition en caroténoïdes, polyphénols et vitamine C de jus d'agrumes. *ENSIA-SIARC Montpellier*, Spécialité Génie Agro-Alimentaire Méditerranéen et Tropical, co-encadrement avec C. DHUIQUE-MAYER (CIRAD).

Dans le cadre d'autres travaux de recherche (co-encadrement de 20 à 30 %)

- m1. BUI HUU Thuan. 2000. Etude de la conservation en frais du longane et effet de la fumigation au soufre. *ENSIA-SIARC Montpellier*, Spécialité Génie Agro-Alimentaire Méditerranéen et Tropical.
- m2. EGERTON Joëlle. 2000. Analyse structurelle des entreprises de transformation des fruits dans les départements français d'Amérique : échanges commerciaux avec la zone caraïbe. *ENSIA-SIARC Montpellier*, Spécialité Génie Agro-Alimentaire Méditerranéen et Tropical, co-encadrement avec M. REYNES (CIRAD).
- m3. LAUTIE Emmanuelle. 2000. Valorisation de la pomme cajou par déshydratation osmotique sous vide. *ENSIA-SIARC Montpellier*, Spécialité Génie Agro-Alimentaire Méditerranéen et Tropical, co-encadrement avec M. REYNES (CIRAD).
- m4. THAI THI Hoa. 2000. Effet de différents enrobages sur les caractéristiques de la conservation à l'état frais de la mangue. *ENSIA-SIARC Montpellier*, Spécialité Génie Agro-Alimentaire Méditerranéen et Tropical, co-encadrement avec M.N. DUCAMP (CIRAD).
- m5. BROLIRON Catherine. 2001. Mise au point d'achards de fruits et légumes. *ENSIA-SIARC Montpellier*, Spécialité Génie Agro-Alimentaire Méditerranéen et Tropical, co-encadrement avec M. REYNES (CIRAD).
- m6. LE NGUYEN DOAN Duy. 2002. Evaluation de l'intérêt du système lactoperoxydase pour améliorer la conservation de fruits tropicaux frais. *ENSIA-SIARC Montpellier*, Spécialité Génie Agro-Alimentaire Méditerranéen et Tropical, co-encadrement avec M.N. DUCAMP (CIRAD) et G. LOISEAU (ENSIA).
- m7. VILLAREAL Lorena. 2002. Etude des activités protéasiques du latex de babaco (*Carica pentagona* Heilb.). *ENSIA-SIARC Montpellier*, Spécialité Génie Agro-Alimentaire Méditerranéen et Tropical, co-encadrement avec J. RUALES (EPN-Quito), C. DHUIQUE-MAYER (CIRAD) et J. GRAILLE (CIRAD).
- m8. D'ALOIA Sabrina. 2003. Production de chips de fruits murs : application à la banane plantain. *ENSIA-SIARC Montpellier*, Spécialité Génie Agro-Alimentaire Méditerranéen et Tropical, co-encadrement avec F. VAILLANT et M. REYNES (CIRAD).
- m9. PHAM Huu Yen Phuong. 2003. Essential factors in supercritical CO<sub>2</sub> extraction of tomato carotenoids. *ENSIA-SIARC Montpellier*, Asia-European Master of Science in Food Science and Technology, co-encadrement avec P. BRAT (CIRAD).
- m10. ANDRIATOMPO Ony. 2004. Evaluation de l'effet d'un prétraitement de déshydratation imprégnation par immersion sur la qualité de tranches de fruits frites. *ENSIA-SIARC Montpellier*, Spécialité Génie Agro-Alimentaire Méditerranéen et Tropical, co-encadrement avec F. VAILLANT (CIRAD) et A. PEREZ (CITA-Costa Rica).
- m11. JULAN Jessica. 2004. Etude du système lactoperoxydase pour la conservation en frais de la banane de Guadeloupe. *ENSIA-SIARC Montpellier*, Spécialité Génie Agro-Alimentaire Méditerranéen et Tropical, co-encadrement avec M.N. DUCAMP (CIRAD) et G. LOISEAU (ENSIA).

**Post-doctorats et accueil de chercheurs étrangers (co-encadrement > 80 %)**



- P1. VENTURINI Waldemar. 1999 (6 mois). Stabilisation du jus d'orange par microfiltration tangentielle. *UNESP - Botucatu (Brésil)*.
- P2. CABRAL Lourdes. 2000 (3 mois). Stabilisation par microfiltration tangentielle d'eaux de noix de coco. *EMBRAPA, Rio de Janeiro (Brésil)*.
- P3. ABREU Fernando. 2001 (2 mois). Clarification par microfiltration tangentielle de jus de pomme de cajou. *EMBRAPA, Fortaleza (Brésil)*.
- P4. PEREZ Ana. 2001 (2 mois). Applications des procédés membranaires pour le traitement des jus de fruits tropicaux. *CITA, San José (Costa Rica)*.
- P5. CABRAL Lourdes. 2004 (12 mois). Concentration de jus d'ananas par techniques membranaires. *EMBRAPA, Rio de Janeiro (Brésil)*.

**Autres encadrements de stages (3 à 9 mois)**

- Masters professionnels européens NATURA et Mastères ENSIA : 1996 AYIVI, BOLINI / 1997 ATEBA ENYEGUE, BANZOUZI, DRABIH / 1998 YOUSSEF EL HADDAD / 2001 LEBRUN / 2003 BIYOGO.
- Stages fin d'études ingénieurs et techniciens supérieurs (ENSIA, UTC, ISIM, ISTAB, ENSCT, Univ. Alexandrie, IUP, IUT) : au total 42 entre 1995 et 2005 dont 19 dans le cadre des travaux propres de recherche.

## Annexe 6 : BILAN DE LA PRODUCTION SCIENTIFIQUE ET DES ENCADREMENTS

Année	Publications						Communications					Encadrements recherche			
	Revues intern. avec CL	Revues nat. avec CL	Revues sans CL	Chapitres ouvrage	Brevets	Total	Conf. intern. avec actes	Conf. intern. sans acte	Conf. nat. avec actes	Conf. nat. sans acte	Total	Thèses année soutenance	DEA	M.Sc.	Total
1990-94	1	3	0	1	0	5	3	0	2	1	6	0	1	0	1
1995	4	1	0	0	0	5	2	0	1	1	4	0	0	0	0
1996	1	1	0	0	0	2	0	2	1	0	3	0	0	0	0
1997	0	0	0	0	0	0	2	3	0	0	5	0	1	0	1
1998	1	2	0	0	0	3	1	0	0	1	2	0	0	0	0
1999	2	2	1	0	0	5	2	0	0	0	2	1	1	1	3
2000	3	3	0	0	0	6	0	0	0	3	3	1	0	4	5
2001	5	4	1	0	0	10	2	2	0	2	6	0	1	2	3
2002	1	0	0	0	1	2	0	4	0	1	5	1	1	4	6
2003	5	2	1	0	0	8	0	4	0	1	5	0	0	5	5
2004	1	1	0	0	1	3	0	2	0	2	4	2	0	4	6
2005	4	3	1	2	0	10	0	0	0	0	0	0	0	2	2
Total	28	22	4	3	2	59	12	17	4	12	45	5	4	22	31

